JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT †, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 149

MIT 11 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 7

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 149

(Neue Folge)

Heft 1—2

(5. Juli 1937)

Seite

Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga.

Alfred Taurinš: Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organo-magnesium-verbindungen 1

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität São Paulo, Brasilien.

Heinrich Rheinboldt, Alfred Luyken und Herbert Schmittmann: Über Dioxanate der Halide zweiwertiger Metalle. V. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans. Mit 1 Figur 30

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und O. Dornheim: Beitrag zur Konstitution des Benzoylnaphthols. (Pyrenium, XXVIII) 55

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland).

Terje Enkvist: Über die Kondensation von Cyanacetamid und Formaldehyd. I. Mitteilung: Die Kondensationsprodukte unter verschiedenen Bedingungen . 58

Heft 3—5

(23. August 1937)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland).

Terje Enkvist: Über die Kondensation von Cyanacetamid mit Formaldehyd. II. Mitteilung: Die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen. Mit 3 Figuren 65

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Walter Hückel und Fritz Reimer: Die Oberflächenspannung einiger Alkohole der Dekalin- und Hydrindanreihe. Mit 1 Figur 81

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und Senta Henkels: Maleinsäureaddukte an Acecyclon. [Heteropolare, XXIX] 85

Mitteilung aus dem Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.

A. Heiduschka und E. Nier: Beitrag zur Kenntnis des Wollfettes 98

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Maria Lipp geb. Bredt-Savelsberg und Hans Steinbrink: Über die Beständigkeit und Umlagerungsfähigkeit des Pinansystems im tertiären Methylnopinol und in homologen tertiären Nopinolen . . 107

Heft 6—7

(27. September 1937)

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über desmotrope Umlagerungen der Camphoronsäure-Abkömmlinge und über die Konstitution der Camphoransäure und der Isocamphoransäure . . 153

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes Prag.

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, VI. Abspaltung der Isopropylgruppe . 164

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, VII. Halogen-acyl-methyl-isopropyl-phenole 1 171

Mitteilung aus dem Allg. und Anorg. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Franz-Joseph-Universität Szeged.

M. Gerendás und Eva Varga: Spektrographische Untersuchungen in der Isochinolinreihe. Mit 5 Figuren 175

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

R. Pütter und W. Dilthey: Die Oxydations- und Reduktionsprodukte des Tetracyclons. [Heteropolare, XXX] 183

Heft 8—10

(23. Oktober 1937)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl und H. Thielert: Innere Komplexsalze der Aldimin- und Azoreihe 217

Heft 11—12

(2. November 1937)

Seite

Julius Bredt† 297

Mitteilung aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Greifswald.

F. Horn: Kupferverbindungen des o-Aminophenols und seiner N-Alkylderivate 298

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungarischen Péter Pázmány-Universität Budapest (Direktor: Dr. T. Széki).

Josef Haraszti: Über Thioborneol und Isothioborneol. Mercaptide des Thioborneols 301

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Walter Hückel, Friedrich Nerdel u. Fritz Reimer: Einige Beobachtungen bei der Veresterung von Alkoholen 311

Mitteilungen aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Deutschen Universität in Prag.

Konrad Bernhauer und Reinhold Hoffmann: Ein Beitrag zur Acyloinsynthese 317

Konrad Bernhauer und Reinhold Hoffmann: Zur Darstellung von Imidazolabkömmlingen aus Acyloinen 321

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über die Darstellung des Chinacetophenonmonomethyläthers 324

F. Mauthner: Die Synthese des 6-Jodveratrols . . . 328

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

C. Weygand u. A. Werner: Vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Hydrierung von Milligramm- und Centigramm-Mengen. Mit 1 Figur 330

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 149, Heft 1—2 5. Juli 1937

Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organo-magnesium-verbindungen

Von **Alfred Taurinš**

(Eingegangen am 20. April 1937)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, daß die p-Oxyazoverbindungen mit den Grignardschen Verbindungen und Magnesium-di-alkylen Molekülverbindungen zu bilden imstande sind. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Molekülverbindungen des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen näher zu untersuchen, sowie die Hydrierung des p-Oxyazobenzols durch Grignardsche Verbindungen und Magnesium-dialkyle zu studieren. Es erwies sich, daß p-Oxyazobenzol mit den Grignardschen Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen zwei Arten der Molekülverbindungen bildet, und durch alle Organo-magnesium-verbindungen zum Anilin und p-Aminophenol hydriert wird.

I. Die Molekülverbindungen von p-Oxyazobenzol mit Grignardschen Verbindungen

Die Reaktion der Hydroxylgruppe der organischen Stoffe mit Organomagnesium-halogeniden ist eine allgemeine Erscheinung, und auf dieser Reaktion gründet sich die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff[2]). p-Oxyazobenzol ist aber ein eigentümlicher Stoff,

[1]) A. Taurinsch, Latvijas Universitates Raksti. Acta Universitatis Latviensis. Chem. Ser. 2, 321 (1934). — Chem. Zentralbl. **1934**, II, 3110.

[2]) Zusammenstellung der Literatur: Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, Bd. IV, 792 (1924).

dessen Hydroxylgruppe reagiert nicht so leicht mit den Grignardschen Verbindungen, wie das bei Alkoholen und Phenolen üblich ist.

Wenn man zu einer ätherischen Lösung von p-Oxyazobenzol eine verdünnte Grignardsche Lösung vorsichtig zutropft und dafür sorgt, daß jeder Tropfen der Grignardschen Lösung in möglichst kurzer Zeit mit der ganzen Lösung vermischt wird, so reagiert die Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols mit dem Grignardreagens nicht, und es entwickelt sich kein Kohlenwasserstoff. Aus der Lösung fällt eine rotbraune, krystallinische Molekülverbindung folgender Zusammensetzung aus:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4OH,\ RMgX,\ 2(C_2H_5)_2O \quad (A)$$

Bei der Darstellung dieser Molekülverbindungen A darf die Konzentration der Lösungen von p-Oxyazobenzol nicht 3—4%, und das Grignardreagens nicht 50—70% von der Menge des p-Oxyazobenzols übersteigen (berechnet im Molverhältnis 1:1).

Krystallinische Molekülverbindungen A wurden mit folgenden Organo-magnesium-bromiden und Jodiden erhalten:

C_2H_5MgBr, C_2H_5MgJ; n-C_3H_7MgBr, n-C_3H_7MgJ; C_6H_5MgBr

Wenn zu einer Lösung von p-Oxyazobenzol in erwähnter Weise Lösungen von n-Propyl- und n-Butyl-magnesiumchlorid zugetropft werden, so ist auch in diesen Fällen die Entwicklung von Gasen nicht zu bemerken. Aber an der Stelle der krystallinischen Molekülverbindungen A fällt eine kleine Menge einer weichen Masse aus und die Lösung färbt sich intensiv rot, was darauf deutet, daß Molekülverbindungen wohl entstanden, doch wegen ihrer großen Löslichkeit in der Lösung geblieben sind. Die rote Masse wird auch beim längeren Stehen unter Äther nicht krystallinisch.

Wenn dagegen eine ätherische Lösung von p-Oxyazobenzol schnell mit dem Grignardreagens im Molverhältnis 1:1 versetzt wird, so entwickelt sich wohl in der Reaktion der Hydroxylgruppe Kohlenwasserstoff, aber nur die Hälfte vom theoretisch berechneten Volumen. Aus der Lösung fällt eine gelbe, krystallinische Molekülverbindung B aus. Es hat also folgende Reaktion stattgefunden:

$$\begin{matrix} C_6H_5—N{=}N—C_6H_4OH \\ C_6H_5—N{=}N—C_6H_4OH \end{matrix} + \begin{matrix} RMgX,\ 2(C_2H_5)_2O \\ RMgX,\ 2(C_2H_5)_2O \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RH + \begin{bmatrix} C_6H_5—N{=}N—C_6H_4OH,\ RMgX,\ 2(C_2H_5)_2O \\ C_6H_5—N{=}N—C_6H_4OMgX,\ 2(C_2H_5)_2O \end{bmatrix} \quad (B)$$

Krystallinische Molekülverbindungen B entstehen sofort nach dem Vermischen der Lösungen von Komponenten nur mit Organo-magnesium-bromiden und Jodiden. Organo-magnesium-chloride erzeugen dagegen weiche, dunkelrote Niederschläge, von denen manche im Laufe von 6—12 Stunden sich zu Molekülverbindungen B krystallisieren.

Es gelingt nicht die Molekülverbindungen A mit allen Grignardschen Verbindungen darzustellen, denn manche von den letzteren, wie z. B. CH_3MgJ und α-$C_{10}H_7MgBr$, erzeugen auch bei sorgfältigster Arbeit nur Molekülverbindungen B.

Krystallinische Molekülverbindungen B wurden mit folgenden Grignardschen Verbindungen erhalten:

CH_3MgJ, C_2H_5MgJ; n-C_3H_7MgBr, n-C_3H_7MgJ,
$C_6H_5CH_2MgCl$, C_6H_5MgBr und α-$C_{10}H_7MgBr$

Bei der Darstellung der Molekülverbindungen B entwickelt sich in manchen Fällen weniger Kohlenwasserstoffgas, als es theoretisch berechnet wird. Diese Tatsache ist folgendermaßen zu erklären: Man kann nicht schnell genug das Grignardreagens zur Lösung von p-Oxyazobenzol zugeben, und darum entsteht zum Teil auch die Molekülverbindung A. Diese Erscheinung tritt besonders bei den höheren Alkyl-magnesiumhalogeniden auf.

Wenn ein Mol p-Oxyazobenzol (198,10 g) mit einem Mol Grignardscher Verbindung (10000 ccm $^1/_{10}$ n) reagiert, so entstehen theoretisch 22,412 Liter Kohlenwasserstoffgas. Eine einfache Berechnung zeigt, daß einem Gramm p-Oxyazobenzol 50,5 ccm $^1/_{10}$ n-Grignardscher Lösung entsprechen, und daß bei der Reaktion solcher Stoffmengen sich 113,1 ccm (0°, 760 mm) Gas entwickeln. Die Volumina der Gase, welche sich bei der Darstellung der Molekülverbindungen A und B mit den aliphatischen Grignardschen Verbindungen gebildet haben, sind aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen.

Tabelle 1

Bildung der Molekülverbindungen A

Nr.	Grignardsche Verbindung	Menge der Grignardschen Verbindung $^1/_{10}$ n ccm	Hälften der Gasvolumina, die in der Reaktion der Hydroxylgruppe entsteh. können ccm (0°, 760 mm)	Entwickeltes Gas	
				Volumina ccm (0°, 760 mm)	% von den Hälften d. berechneten Gasvolumina
1	C_2H_5MgBr	115	129	18	14%
2	C_2H_5MgJ	112	123	—	—
3	n-C_3H_7MgCl	140	157	—	—
4	n-C_3H_7MgBr	120	135	—	—
5	n-C_3H_7MgJ	112	123	—	—
6	n-C_4H_9MgCl	120	135	—	—

Tabelle 2

Bildung der Molekülverbindungen B

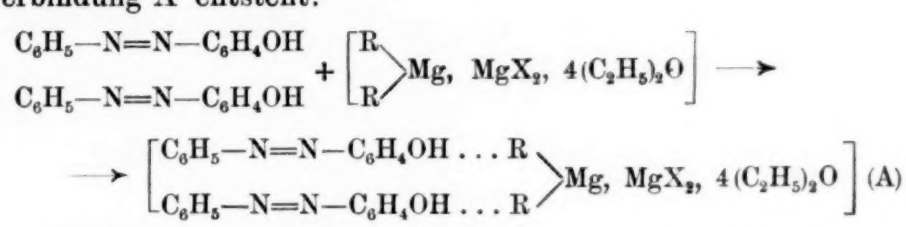
1	CH_3MgJ	100	112	111	99
2	„	100	112	125	111
3	„	100	112	99	88
4	C_2H_5MgCl	120	135	116	86
5	C_2H_5MgBr	100	112	135	120
6	C_2H_5MgJ	140	157	126	80
7	„	140	157	157	100
8	n-C_3H_7MgCl	140	157	45	29
9	n-C_3H_7MgBr	150	168	103	61
10	n-C_3H_7MgJ	168	188	132	70

Die Tatsache, daß aus zwei Molekülen p-Oxyazobenzol und zwei Molekülen der Grignardschen Verbindung in der Reaktion der Hydroxylgruppe nur die Hälfte reagiert, und dabei sich die Molekülverbindung B bildet, ist mit der bimolekularen Formel der Grignardschen Verbindungen von P. Jolibois[1]) zu erklären. [Zur Zeit ist in der Formel von P. Jolibois eine Verbesserung bezüglich des Äthergehaltes erforderlich, und zwar derart, daß in dieser Formel statt zweier Moleküle jetzt vier Moleküle Äther sein müssen, denn nach Untersuchungen von W. Tschelinzeff[2]), J. Meisenheimer und J. Casper[3]), W. Schlenk jun.[4]) und M. Gom-

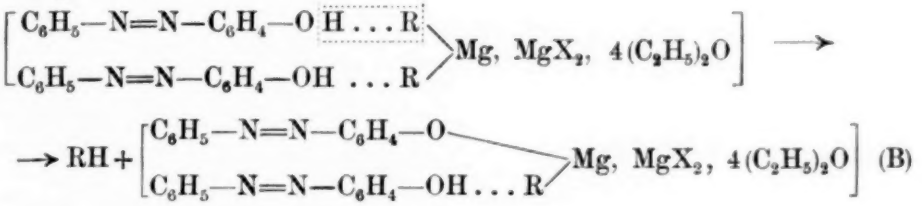
[1]) P. Jolibois, Compt. rend. **155**, 353 (1912); **183**, 971 (1926).
[2]) W. Tschelinzeff, Ber. **38**, 3664 (1905); **39**, 773 (1906).
[3]) J. Meisenheimer und J. Casper, Ber. **54**, 1655, (1921).
[4]) W. Schlenk jun., Dissertation, S. 26 (1929).

berg und E. Bachmann[1]) enthalten Grignardsche Verbindungen auf ein Atom Magnesium zwei Moleküle Äther.]

Eine Grignardsche Verbindung in bimolekularer Form lagert zwei Moleküle p-Oxyazobenzol an, wobei die Molekülverbindung A entsteht:



Wird von der Molekülverbindung A ein Molekül Kohlenwasserstoff RH abgespaltet, so entsteht die Molekülverbindung B:



Eigenschaften der Molekülverbindungen. Die Verbindungen A und B verlieren Äther beim Stehen in nicht verschlossenen Gefäßen, wobei die rotbraune Farbe der Verbindung A und die gelbe Farbe der Verbindung B in violettrote übergehen. Hinterher ziehen sie Luftfeuchtigkeit an, zersetzen sich und werden gelb von ausgeschiedenem p-Oxyazobenzol. Man kann vollständige und rasche Entätherung erzielen, wenn man die Molekülverbindungen im elektrischen Trockenschrank auf 60—80° erhitzt. Dabei werden die Substanzen rot, mit grünem Oberflächenglanz.

Diese Verbindungen haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich in Grenzen von etwa 10°.

Die gegenseitigen Verhältnisse der Verbindungen A und B. Die Analyse dieser Molekülverbindungen bringt manche Schwierigkeiten mit sich. Die Verbindungen werden feucht aus den ätherischen Lösungen erhalten, aber beim Trocknen verlieren sie auch den chemisch gebundenen Äther.

[1]) M. Gomberg und E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2445 (1930).

Damit die Analysen richtig sind, ist es nötig, den gesamten Krystalläther fortzubringen. Wenn aber die Substanzen bis zum konstanten Gewicht auf 80° erhitzt werden, findet oft auch die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes statt, und so erhält man ganz andere Verbindungen.

Manche Verbindungen A und B, welche aus einer und derselben Grignardschen Verbindung dargestellt sind, spalten beim Erhitzen beinahe den ganzen Kohlenwasserstoff ab und nähern sich der Verbindung folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4OMgX\,.$$

Solche Verbindungen sind z. B. mit Äthyl-magnesium-bromid erhalten.

Manche Molekülverbindungen B sind dagegen stabil und lassen sich durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht auf 80° entäthern. Eine solche Verbindung ist z. B. die mit n-Propyl-magnesium-bromid dargestellte. Es ist zuweilen wegen der geringen Beständigkeit der Molekülverbindungen nach den Analysenresultaten schwer zu entscheiden, ob Verbindung A oder Verbindung B vorgelegen hat, und man kann nur durch Messen des entwickelten Gasvolumens den richtigen Schluß ziehen.

II. Hydrierung des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen

Chemismus der Hydrierungsreaktion

In den bisherigen Untersuchungen ist die hydrierende Wirkung der Grignardschen Verbindungen nur bei zwei Azoverbindungen: Azobenzol und Azotoluol erforscht.

H. Franzen und W. Deibel[1]) fanden, daß Azobenzol durch Grignardsche Verbindungen zum Hydrazobenzol hydriert wird, was auch später H. Gilman und R. M. Pickens[2]) bestätigten. Die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete stammen von H. Rheinboldt und R. Kirberg[3]). Letztere haben gasförmige Reaktionsprodukte analysiert und dabei gefunden, daß diese aus gesättigten und ungesättigten Kohlen-

[1]) H. Franzen u. W. Deibel, Ber. **38**, 2716 (1905).

[2]) H. Gilman u. R. M. Pickens, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2406 (1925).

[3]) H. Rheinboldt u. R. Kirberg, dies. Journ. [2] **118**, 1 (1928).

wasserstoffen zusammengesetzt sind. Die Autoren erklären den Verlauf dieser Reaktion folgendermaßen. Die Grignardschen Verbindungen spalten sich in freie Alkylradikale und Magnesium-subhalogenidgruppen (MgX). Die letzteren lagern sich an die Doppelbindung der Azogruppe des Azobenzols an, wobei eine Verbindung, die bei der Hydrolyse Hydrazobenzol liefert, entsteht:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 + 2C_2H_5MgBr \longrightarrow 2R{-} + C_6H_5{-}\underset{\displaystyle MgX}{\underset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle MgX}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + 2\,Mg(OH)Br$$

Die frei gewordenen Radikale sind imstande, auf zweierlei Arten weiter zu reagieren. Sie können entweder zu zwei zusammentreten und nach Schema a) einen gesättigten Kohlenwasserstoff liefern, oder sie sind imstande, sich nach Schema b) in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu disproportionieren.

$$-R + R{-} \begin{cases} \nearrow R{-}R & \text{(a)} \\ \searrow (R{-}H) + (R + H) & \text{(b)} \end{cases}$$

Wenn p-Oxyazobenzol mit einem großen Überschuß der Grignardschen Verbindung in Reaktion gebracht wird, so setzt sich nach der Bildung der Molekülverbindungen A und B diese Reaktion mit der Hydroxyl- und Azogruppe des p-Oxyazobenzols fort. Die Reaktion wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet, wenn die Grignardschen Verbindungen Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylradikale enthalten. Die Gase bestehen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Reaktionsgemisch wird durch Erwärmen entfärbt, und nach der Zersetzung mit Wasser sind in ätherischer Lösung Anilin und p-Aminophenol nachweisbar. Die summare Reaktion ist folgende:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH + 4H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2N{-}C_6H_4{-}OH$$

Der Chemismus der Reaktion ist auf Grund der quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte aufzuklären.

Der erste Vorgang zwischen p-Oxyazobenzol und Grignardreagens ist die Reaktion der Hydroxylgruppe. Mit einem Überschuß des Grignardreagens verläuft diese Reaktion quantitativ,

und dabei liefert 1 Mol p-Oxyazobenzol 1 Mol Kohlenwasserstoff, z. B. mit Äthyl-magnesium-bromid entsteht Äthan:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH + C_2H_5MgBr \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OMgBr + C_2H_6$$

Der zweite Vorgang in der Umsetzung von p-Oxyazobenzol mit dem Grignardreagens ist die Spaltung der Azogruppe durch die hydrierende Wirkung der Grignardschen Verbindungen. Dieser Vorgang kann theoretisch auf dreierlei Art verlaufen.

Die erste Möglichkeit besteht darin, daß die Hydrierungsreaktion ähnlich der Hydrierung der Carbonylverbindungen zur Alkoholbildung verläuft, d. h. die Grignardsche Verbindung spaltet sich in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, ein Wasserstoffatom und eine Magnesium-subhalogenidgruppe (MgX). Die letzteren (H und MgX) lagern sich an Stickstoffatome der Azogruppe an, wobei die Bindung zwischen diesen Atomen zerstört wird:

Ia) $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OMgBr + C_2H_5MgBr \longrightarrow$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}{-}\!\!-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_4OMgBr + C_2H_4$$

b) $C_6H_5{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}{-}\!\!-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_4OMgBr + C_2H_5MgBr \longrightarrow$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{NH}} + \underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{HN}}{-}C_6H_4OMgBr + C_2H_4$$

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Hydrierungsreaktion ähnlich der bekannten Hydrierung von Azobenzol vermittels der Grignardschen Verbindungen zu Hydrazobenzol verläuft. Die Grignardsche Verbindung spaltet sich in ein freies Alkylradikal und eine Magnesium-subhalogenidgruppe. Zwei freie Alkyle disproportionieren sich in 1 Molekül gesättigten und 1 Molekül ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Die Magnesium-subhalogenidgruppen lagern sich an die Stickstoffatome der Azogruppe an und zerstören die Bindung zwischen ihnen:

IIa) $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OMgBr + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}{-}\!\!-\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_4OMgBr + 2\,C_2H_5$$

b) $C_6H_5-N(MgBr)-N(MgBr)-C_6H_4OMgBr + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow$

$\longrightarrow C_6H_5-N(MgBr)-MgBr + BrMg-N(MgBr)-C_6H_4OMgBr + 2\,C_2H_5$

c) $4\,C_2H_5- \longrightarrow 2\,C_2H_4 + 2\,C_2H_6$

Die dritte Möglichkeit ist der zweiten ähnlich. Der Unterschied besteht nur darin, daß die freien Alkyle sich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden:

III $4\,C_2H_5- \longrightarrow 2\,C_4H_{10}$

Beim Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser werden Magnesium-subhalogenidgruppen gegen Wasserstoffatome ausgetauscht, und in Abhängigkeit davon, ob die Hydrierung laut Schema Ia und IIa, oder Ib und IIb gegangen ist, ist die Entstehung verschiedener Produkte möglich. In den Fällen Ia und IIa muß bei der Hydrolyse p-Oxy-hydrazo-benzol entstehen, dagegen in den Fällen Ib und IIb ist die Entstehung von Anilin und p-Aminophenol möglich.

a) $C_6H_5-N(MgBr)-N(MgBr)-C_6H_4OMgBr + 3\,H_2O \longrightarrow$

$\longrightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_4OH + 3\,Mg(OH)Br$

p-Oxy-hydrazo-benzol

b) $C_6H_5-N(MgBr)-MgBr + 2\,H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2\,Mg(OH)Br$

$BrMg-N(MgBr)-C_6H_4OMgBr + 3\,H_2O \longrightarrow H_2N-C_6H_4-OH + 3\,Mg(OH)Br$

Bei allen von mir ausgeführten Hydrierungsversuchen wurden immer Anilin und p-Aminophenol erhalten. Das spricht dafür, daß die Hydrierung in den ersteren Phasen a) nicht zum Stillstand gekommen ist, sondern daß sie auch in den Phasen b) weiter geschritten war. Aber nur die Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe kann auf die Frage, ob die Hydrierung nach Schema I, II oder III verlaufen war, die richtige Antwort geben, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

Wenn die Hydrierungsreaktion nach Schema I geht, so entsteht, wie aus Reaktionsgleichung I ersichtlich ist, nur ungesättigter Kohlenwasserstoff (aus einem Mol p-Oxyazobenzol

zwei Mole Äthylen). Wenn dagegen die Hydrierung nach Schema II verläuft, bilden sich aus einem Mol p-Oxyazobenzol zwei Mole ungesättigten und zwei Mole gesättigten Kohlenwasserstoffes. Laut Schema III ist nur die Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffes zu erwarten.

Bei der Reaktion der Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols mit dem Grignardreagens entsteht ein Mol gesättigten Kohlenwasserstoffes. Wenn diese Gasmenge zu derjenigen Gasmenge, die in der Hydrierungsreaktion entsteht, addiert wird, und an Stelle von Molen Molvolumina gesetzt werden, so entstehen im ganzen aus einem Mol p-Oxyazobenzol folgende Molvolumina der Kohlenwasserstoffe:

Laut	Schema	I:	1 Molvolumen gesätt.	+	2	Molvolumina	} ungesättigten Kohlen- wasserstoffes
„	„	II:	3 Molvolumina	„	+ 2	„	
„	„	III:	3 „	„	+ 0	„	

Bei den Untersuchungen der Gase, die bei der Einwirkung eines größeren Überschusses des Grignardreagens auf p-Oxyazobenzol entstanden und im Gasometer gesammelt sind, erwies es sich, daß in der Tat in den Gasen eine gewisse Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes vorhanden ist, aber die Menge des letzteren übersteigt nicht 30 Vol.-%.

Da nach Schema I ungesättigte Kohlenwasserstoffe in einer Menge von zwei Drittel vom Gesamtvolumen sich bilden sollten, und nach Schema III sie gar nicht zu erwarten sind, so fallen diese beiden Schemata fort. Es bleibt nur übrig sich dem Schema II, das in den Reaktionsgasen 40 Vol.-% ungesättigter und 60 Vol.-% gesättigter Kohlenwasserstoffe fordert, zuzuwenden. Doch ist in den Reaktionsgasen der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen kleiner als 40 Vol.-%, und zwar 14,4 bis 30,2 Vol.-%. Das läßt sich folgendermaßen erklären. Die Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols und dem Grignardreagens verläuft quantitativ, dagegen die Hydrierungsreaktion nur zum Teil. Weil ungesättigte Kohlenwasserstoffe nur bei der letzteren Reaktion entstehen, so enthält das aufgefangene Gas viel weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als es theoretisch nötig ist. Man kann nach der Menge des p-Oxyazobenzols, die in die Reaktion gebracht wird, das Volumen des Gases, das in der Reaktion der Hydroxylgruppe entsteht, berechnen. Wenn man vom Gesamtvolumen

das Volumen, das in der letzteren Reaktion entsteht, subtrahiert, so erhält man das Volumen des Gases, das sich in der Hydrierungsreaktion bildet. Wenn nun die Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes auf das Volumen, das in der Hydrierungsreaktion entstanden ist, bezieht, so erhält man die prozentuelle Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes im Hydrierungsgas, und diese ist zahlenmäßig größer als dieselbe im Gesamtgas. Laut Schema II müssen in der Hydrierungsreaktion 50 Vol.-% gesättigte und 50 Vol.-% ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, und in der Tat steht die Menge des letzteren im Hydrierungsgas den 50 Vol.-% nahe. Das spricht zugunsten von Schema II.

Die Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes im Hydrierungsgas ist nur in zwei Ausnahmefällen (in Reaktionen mit C_2H_5MgBr und C_2H_5MgJ) viel kleiner als 50 Vol.-%. In den anderen Fällen ist die Differenz geringer.

Diese Ausnahmen sind dadurch zu erklären, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff wohl entstanden, aber in einer Nebenreaktion verschwunden ist.

Es ist möglich, das wirkliche Volumen des Hydrierungsgases, zu welchem auch das fehlende Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes gezählt ist, arithmetisch zu berechnen. Zuerst wird das in der Reaktion der Hydroxylgruppe entstandene Volumen zum Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes addiert, dann die gefundene Zahl vom Gesamtvolumen des Gases subtrahiert. Die gefundene Zahl stellt das Volumen des gesättigten, in der Hydrierungsreaktion entstandenen Kohlenwasserstoffes dar. Wenn dieses letztgenannte Gasvolumen verdoppelt wird, so wird das wirkliche, berechnete Volumen des Hydrierungsgases erhalten. Ein solches Volumen würde das in der Hydrierungsreaktion entstandene Gas einnehmen, wenn es nicht ein gewisses Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes verloren hätte (in der Tab. 6, Spalte 14 sind die wirklichen, berechneten Volumina der Hydrierungsgase ausgeführt).

Das wirkliche, berechnete Volumen des Hydrierungsgases muß mit der gefundenen Anilinmenge prozentuell gleich sein (Tab. 6, Spalte 15 und 16). Die Übereinstimmung der Resultate würde zeigen, daß die Hydrierungsreaktion wirklich laut Schema II stattgefunden hat, und daß die ausgeführten Berechnungen richtig sind.

Besprechung der Ergebnisse. p-Oxyazobenzol wurde mit folgenden Grignardschen Verbindungen hydriert: CH_3MgJ, C_2H_5MgCl, C_2H_5MgBr, C_2H_5MgJ, n-C_3H_7MgCl, n-C_3H_7MgBr, n-C_3H_7MgJ, n-C_4H_9MgCl, n-C_4H_9MgBr, n-C_4H_9MgJ und C_6H_5MgBr.

Verschiedene Grignardsche Verbindungen haben bei gleichen Konzentrationen, gleichen molaren Verhältnissen und beim Siedepunkt von Äther verschiedene Hydrierungsfähigkeit. Als Maß für die Hydrierungsfähigkeit ist selbstverständlich das Verhältnis von den in der Hydrierungsreaktion entstandenen Mengen von Gas, Anilin und p-Aminophenol zu theoretisch berechneten Mengen dieser Stoffe angenommen.

Wenn man die Hydrierungsfähigkeit verschiedener Grignardscher Verbindungen mit gleichem Halogen und verschiedenen Alkylen miteinander vergleicht, so ist ersichtlich, daß hier eine strenge Gesetzlichkeit fehlt.

Wenn man dagegen die Hydrierungsfähigkeit verschiedener Grignardschen Verbindungen mit gleichem Alkyl und verschiedenen Halogenen miteinander vergleicht, so ist die Abhängigkeit der Hydrierungsfähigkeit vom anwesenden Halogen sichtbar. Die Hydrierungsfähigkeit der Äthyl-magnesium-halogenide (Tab. 3) nimmt vom Chlorid zum Bromid zu; die Hydrierungsfähigkeit vom Jodid gleicht aber derselben des Bromids: $Cl < Br = J$. Dagegen kommt bei n-Propyl- und n-Butyl-magnesium-halogeniden (Tab. 4 und 5) ganz bestimmt zum Vorschein, daß die Hydrierungsfähigkeit vom Chlor zum Jod abnimmt: $Cl > Br > J$.

Tabelle 3

Hydrierungsfähigkeit der Äthyl-magnesium-halogenide

Grignardsche Verbindung	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwick. berechn. Gasvolumen zum theor., in %	% von Anilin
C_2H_5MgCl	31,06	33,67
C_2H_5MgBr	47,53	45,96
C_2H_5MgJ	49,02	44,18

Tabelle 4

Hydrierungsfähigkeit der n-Propyl-magnesium-halogenide

C_3H_7MgCl	59,00	55,03
C_3H_7MgBr	37,66	35,67
C_3H_7MgJ	16,39	13,40

Tabelle 5

Hydrierungsfähigkeit der n-Butyl-magnesium-halogenide

Grignardsche Verbindung	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwick. berechn. Gasvolumen zum theor. in %	% von Anilin
C_4H_9MgCl	34,02	57,00
C_4H_9MgBr	27,08	35,67
C_4H_9MgJ	18,80	18,58

Die in der Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Alkyl-magnesium-halogeniden gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt (S. 14/15).

Bemerkungen zur Tab. 6. Am Anfang der Spalten 9—14 befinden sich einfache Formeln, nach welchen das Berechnen der in den entsprechenden Spalten angegebenen Zahlen ausgeführt wurde. Die Zahlen, die sich in den eckigen Klammern befinden, weisen auf diejenigen Spalten hin, aus welchen die entsprechenden Zahlen genommen und in die Formeln gesetzt worden sind.

In Spalte 9 sind die berechneten Gasvolumina, die in der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen, angeführt. Aus 1 g p-Oxyazobenzol bilden sich in dieser Reaktion theoretisch 113 ccm (0°, 760 mm) Gas. In Spalte 12 befinden sich die Gasmengen, die in der Hydrierungsreaktion nach Schema III entstehen können. Aus 1 g p-Oxyazobenzol bilden sich in dieser Reaktion theoretisch 452 ccm (0°, 760 mm) Gas.

Wie aus Tab. 6 ersichtlich ist, verläuft die Hydrierungsreaktion niemals quantitativ, sondern in Grenzen von 13,40 bis 57,00%, wenn man nach der Anilinmenge urteilt, und in Grenzen von 14,78—49,95%, wenn man nach den wirklichen berechneten Volumina der Hydrierungsgase urteilt.

Methyl-magnesium-jodid, das erste Glied der Reihe der Alkyl-magnesium-halogenide, reagiert mit p-Oxyazobenzol in anderer Weise als die nächsten Glieder der Reihe, und zwar nach Schema III, denn in der Reaktion bildet sich Äthan. Die hydrierende Wirkung von Methyl-magnesium-jodid ist ganz schwach, die Reaktion geht langsam vor sich und gibt eine kleine Ausbeute an Reaktionsprodukten.

Tabelle 6

Hydrierung von p-Oxyazobenzol mit Gr

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Grignardsche Verbindung	Menge d. Grignardschen Verbindung ($^1/_{10}$-n ccm)	Menge des p-Oxyazobenzols in g	Molverhältnis von p-Oxyazobenzol zu Grignardscher Verbindung	Gesamtvolumen des aufgefang. Gases (0°, 760 mm) in ccm	Ungesättigtes Gas: Vol.-%	Ungesättigtes Gas: Gesamtmenge (0°, 760 mm) in ccm	In der Reaktion der Hydroxylgrupp. entwickeltes Gasvolum. (0°, 760 mm) in ccm
								113 ccm × [4
1	CH_3MgJ	2200	5	1:8	863	—	—	565
2	C_2H_5MgCl	1262	5	1:5	1232	25,6	316	565
3	C_2H_5MgCl	1212	4	1:6	1154	27,2	314	452
4	C_2H_5MgBr	1262	5	1:5	1395	21,0	293	565
5	C_2H_5MgBr	2800	8	1:7	2065	29,0	598	904
6	C_2H_5MgJ	1262	5	1:5	1308	14,4	188	565
7	C_2H_5MgJ	1767	5	1:7	1449	22,2	322	565
8	n-C_3H_7MgCl	1363	4,5	1:6	1524	27,2	414	508
9	n-C_3H_7MgBr	1001	3,3	1:6	910	28,1	256	373
10	n-C_3H_7MgJ	1121	3,7	1:6	665	16,6	110	418
11	n-C_4H_9MgCl	1212	4	1:6	1067	30,2	322	452
12	n-C_4H_9MgBr	1515	5	1:6	1177	29,4	346	565
13	n-C_4H_9MgJ	1212	4	1:6	782	20,5	160	452

Die anderen Grignardschen Verbindungen, welche Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylradikale enthalten, reagieren nach Schema II. Dafür spricht die Tatsache, daß die wirklichen, berechneten Volumina der Hydrierungsgase und die gefundenen Anilinmengen prozentuell einander nahe stehen, oder ganz übereinstimmen (vgl. Tab. 3, 4 und 5, sowie Spalten 15 und 16 in Tab. 6).

Phenyl-magnesium-bromid reagiert gleich dem Methyl-magnesium-jodid nach Schema III, denn aus dem Reaktionsgemisch kann man Diphenyl isolieren. Die Reaktion zwischen Phenyl-magnesium-bromid und p-Oxyazobenzol verläuft träge und erreicht nur 45% vom theoretischen Wert.

Die Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf p-Oxyazobenzol unterscheidet sich also von der gleichen Reaktion des Azobenzols im folgenden: 1. in der ersteren Reaktion entstehen zwei Zwischenprodukte – Molekülverbindungen A und B,

belle 6
nzol mit Grignardschen Verbindungen

9	10	11	12	13	14	15	16
Hydroxylgrupp. entwickeltes Gasvolum. (0°, 760 mm) in ccm	Volumen der in der Hydrierungsreaktion entwickelten unges. + gesättigt. Kohlenwasserstoffe in ccm	% von ungesättigt. Kohlenwasserstoff. im Hydrierungsgas	Theoretische Menge des Hydrierungsgases in ccm	Verhältnis vom in der Hydrierungsreaktion entwickelt. Gasvolumen zum theoretischen in %	Verdopp. Volum. der in der Hydrierungsreakt. entwickelten gesättigten Kohlenwasserstoffe in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelt. berechn. Gasvolum. zum theoret. in %	% von Anilin
ccm × [	[6] − [9]	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm × [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	[6 − (9 + 8)] × 2		
565	—	—	—	—	—	—	7,13
565	667	47,39	2260	29,51	702	31,06	33,67
452	702	44,73	1808	38,83	776	42,92	—
565	830	35,30	2260	36,73	1074	47,53	45,96
904	1161	51,50	3616	32,11	—	—	—
565	743	25,37	2260	32,88	1108	49,02	44,18
565	884	36,42	2260	39,12	1124	49,73	—
508	1016	40,76	2034	49,95	1200	59,00	55,03
373	537	47,66	1492	35,99	562	37,66	38,12
418	247	44,69	1672	14,78	274	16,39	13,40
452	615	52,36	1808	34,02	—	—	57,00
565	612	56,53	2260	27,08	—	—	35,67
452	330	48,47	1808	18,25	340	18,80	18,58

2. die Hydrierungsreaktion bleibt nicht bei Hydrazoverbindungen stehen, sondern geht weiter, unter Bildung von Anilin und p-Aminophenol.

III. Die Hydrierung von p-Oxyazobenzol mit Magnesiumdialkylen

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und einem Überschuß von Magnesiumdialkylen verläuft in ätherischer Lösung ziemlich langsam. Die Reaktion der Hydroxylgruppe findet sogar nur beim Erwärmen statt. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Magnesiumdialkyle mit p-Oxyazobenzol in derselben Weise wie Grignardsche Verbindungen, unter Bildung von Anilin, p-Aminophenol, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, reagieren. Man darf daher annehmen, daß der Chemismus dieser Reaktion gleich demselben der Grignardschen Verbindungen ist. Die erste Stufe dieser Umsetzung

ist die Reaktion der Hydroxylgruppe, die unter Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft:

$$2\,C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH + (C_2H_5)_2Mg \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\,C_2H_6 + (C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4O)_2Mg$$

Dann verläuft die Hydrierungsreaktion des p-Oxyazobenzols, in welcher die Azogruppe durch die Anlagerung des Magnesiumatomes an die Stickstoffatome zerstört wird. Daß das Magnesiumatom mit zwei Stickstoffatomen in Verbindung treten kann, haben E. Bergmann und W. Schuchardt[1]) bewiesen. Sie haben durch Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Azobenzol ein Derivat folgender Zusammensetzung erhalten:

$$C_6H_5{-}\underbrace{N{-}N}_{Mg}{-}C_6H_5$$

Es ist denkbar, daß eine ähnliche Verbindung auch bei der Einwirkung von Magnesiumdialkylen auf p-Oxyazobenzol entsteht. Durch vollständige Beanspruchung der Valenzen vom Magnesiumatom durch zwei Valenzen des Stickstoffatoms wird die Bindung zwischen letzteren zerstört. Die von Magnesiumatomen frei gewordenen Alkylradikale disproportionieren sich in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) $$(C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4O)_2Mg + 2\,Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_6H_5{-}\underbrace{N{-}N}_{Mg}{-}C_6H_4O)_2Mg + 4\,C_2H_5$$

b) $$(C_6H_5{-}\underbrace{N{-}N}_{Mg}{-}C_6H_4O)_2Mg + 2\,Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\,C_6H_5{-}N{=}Mg + (Mg{=}NC_6H_4O)_2Mg + 4\,C_2H_5$$

c) $$8\,C_2H_5{-} \longrightarrow 4\,C_2H_4 + 4\,C_2H_6$$

Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser entstehen Anilin und p-Aminophenol:

$$2\,C_6H_5{-}N{=}Mg + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,Mg(OH)_2$$
$$(Mg{=}N{-}C_6H_4O)_2Mg + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2N{-}C_6H_4{-}OH + 3\,Mg(OH)_2$$

Aus den Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, daß aus einem Mol p-Oxyazobenzol in der Reaktion mit Magnesiumdialkylen im ganzen fünf Molvolumina von Gas entstehen, und zwar drei Molvolumina (60 Vol.-$^0/_0$) gesättigten und zwei Molvolumina (40 Vol.-$^0/_0$) ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

---

[1]) Ann. Chem. 487, 228 (1931).

Die Gasanalyse hat gezeigt, daß in der Tat diese Reaktion laut dem oben aufgestellten Schema verlaufen ist. Aber nur die Reaktion der Hydroxylgruppe ist dabei quantitativ verlaufen, die Hydrierungsreaktion dagegen nur zum Teil, denn im Gesamtgas ist der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen kleiner als 40 Vol.-%. Auch das Hydrierungsgas enthält ungesättigte Kohlenwasserstoffe weniger als 50 Vol.-%, und zwar 30—40 Vol.-%. Augenscheinlich ist ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe in einer Nebenreaktion verschwunden. Das wird dadurch bestätigt, daß das wirkliche, berechnete Volumen und die gefundene Anilinmenge prozentuell gleich sind.

Besprechung der Ergebnisse. Die Hydrierungversuche von p-Oxyazobenzol wurden mit Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-n-Butyl-magnesium ausgeführt. Diese drei Verbindungen reagieren ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit und geben ungefähr die gleiche Menge an Reaktionsprodukten. Nach der Menge der Reaktionsprodukte kann man Magnesium-dialkyle und das gleiche Alkylradikal enthaltende Alkyl-magnesiumbromide nebeneinander stellen.

Die Übereinstimmung zwischen den wirklichen, berechneten Gasmengen und gefundenen Anilinmengen ist gut, wie das aus der Tab. 7 sichtbar ist.

Tabelle 7

Hydrierungsfähigkeit der Magnesium-dialkyle

Magnesium-dialkyl	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelten berechneten Gasvolumen zum theoretischen in %	% von Anilin
$Mg(C_2H_5)_2$	43,32	43,60
$Mg(C_3H_7)_2$	46,38	41,89
$Mg(C_4H_9)_2$	35,70	36,08

Beschreibung der Versuche.

I. Die Molekülverbindungen von p-Oxyazobenzol mit Grignardschen Verbindungen

Die Darstellung der Molekülverbindungen wurde in einem besonderen Apparat, mit dessen Hilfe es möglich war, die Entwicklung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen und das Volumen des Gases zu messen, ausgeführt.

Tabell

Hydrierung von p-Oxyazobenz

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Magnesium-dialkyl	Menge des Magnesium-dialkyls ($^1/_{10}$ n ccm)	Menge des p-Oxyazobenzols in g	Äquivalentverhältnis von p-Oxyazobenzol zu Magnesium-dialkyl	Gesamtvolumen des aufgefang. Gases (0°, 760 mm) in ccm	Ungesättigtes Gas		In der Reaktion der Hydroxylgrupp. entwickeltes Gasvolum.
						Vol.-%	Gesamtmenge (0°, 760 mm)' ccm	
								113 ccm × [4]
1	$(C_2H_5)_2Mg$	909	3	1:6	810	22,0	178	339
2	$(C_2H_5)_2Mg$	697	3	1:4,6	725	18,0	130	339
3	$(n\text{-}C_3H_7)_2Mg$	1060	3,5	1:6	922	17,2	159	396
4	$(n\text{-}C_4H_9)_2Mg$	848	2,8	1:6	697	22,2	155	316

Ein Rundkolben von 250 ccm Inhalt wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler verbunden. Das obere Ende des Kühlers wird mit einem graduierten Gasmesser verbunden. In den Kolben wird eine ätherische Lösung von p-Oxyazobenzol gegeben; wenn es nötig ist, wird der Kolben in Wasser bei Zimmertemperatur eingetaucht. Man läßt den Druck im Apparat mit dem Atmosphärendruck durch den Hahn des Tropftrichters ausgleichen. Dann wird in den Tropftrichter die nötige Menge Grignardreagens gegeben, und der Trichter mit einem durchbohrten Korken, der mit Hilfe eines Glasröhrchens und eines Gummischlauches mit einem Wasserstoff-Kipp verbunden ist, verschlossen. Der Wasserstoff hat die Aufgaben: das Grignardreagens vor Oxydation zu schützen und es in den Kolben hineinzudrücken.

1. Benzol-azo-phenol, Methyl-magnesium-jodid, Jodmagnesium-benzol-azo-phenolat, Äther[1])

(B, R=CH_3, X=J)

3 g p-Oxyazobenzol werden in 50 ccm Äther gelöst. Dazu läßt man 50 ccm CH_3MgJ-Lösung (= 100 ccm $^1/_{10}$ n) schnell

[1]) Um die Zusammensetzung der Molekülverbindungen B benennen zu können, ist an Stelle der Benennung „p-Oxyazobenzol" eine ältere Benennung „Benzol-azophenol" gebraucht.

Tabelle 3
azobenzol mit Magnesium-dialkylen

9	10	11	12	13	14	15	16
In der Reaktion der Hydroxylgrupp. entwickeltes Gasvolum. 0° 760 mm in ccm	Volumen der in der Hydrierungsreaktion entwickelten unges. + gesättigt. Kohlenwasserstoffe in ccm	% von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Hydrierungsgas	Theoretische Menge des Hydrierungsgases in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelt. Gasvolumen zum theoretischen in %	Verdopp. Volum. der in der Hydrierungsreaktion entwickelt. gesättigten Kohlenwasserstoffe in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelt. berechn. Gasvolum. zum theoret. in %	% von Anilin
113 ccm × [4]	[6] − [9]	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm × [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	[6 − (9 + 8)] × 2		
339	471	37,79	1356	34,73	586	43,22	43,60
339	386	33,67	1356	28,47	512	37,77	35,50
396	526	30,23	1582	33,24	734	46,38	41,86
316	381	40,68	1266	30,09	452	65,70	36,08

zufließen. Es fällt eine gelbbraune, krystallinische Molekülverbindung aus und es entwickelt sich 125 ccm (0°, 760 mm) CH_4 (111% von 112 ccm theoretisch). Der Niederschlag wird sorgfältig abgesaugt und sofort analysiert.

1,1000, 0,5634, 2,0310 g Subst.: 0,0846 g MgO, 0,2600 g AgJ, 0,5914 g Äther.

$C_{41}H_{62}O_6N_4Mg_2J_2$ (1009,01) Ber. Mg 4,82 J 25,17 Äther 29,38
Gef. „ 4,63 „ 24,95 „ 29,53

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,9156, 0,9980 g Subst.: 0,0970 g MgO, 0,6130 g AgJ.

$C_{25}H_{22}O_2N_4Mg_2J_2$ (712,75) Ber. Mg 6,82 J 35,61
Gef. „ 6,39 „ 33,21

2. p-Oxy-azo-benzol, Äthyl-magnesium-bromid, Äther

(A, R=C_2H_5, X=Br)

4 g p-Oxyazobenzol wurden in 120 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung werden 50 ccm C_2H_5MgBr-Lösung (= 100 ccm $^1/_{10}$ n) langsam und unter Umschütteln zugetropft. Wenn das ganze Grignardreagens zugegeben ist, dann krystallisiert langsam ein rotbrauner Niederschlag aus. In zwei parallelen Versuchen haben sich 10 bzw. 20 ccm (8% bzw. 18% von 112 ccm theoretisch) Gas entwickelt.

1,9600, 1,2390, 2,2692 g Subst.: 0,1482 g MgO, 0,4726 g AgBr, 0,6868 g Äther.

$C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$ (479,54)	Ber.	Mg 5,07	Br 16,66	Äther 30,89
	Gef.	„ 4,48	„ 16,24	„ 30,27

Diese Molekülverbindung verliert Äther, sowie Äthan, in der Reaktion der Hydroxylgruppe, beim Erhitzen im elektrischen Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Es entsteht die Verbindung $C_6H_5—N=N—C_6H_4OMgBr$, wie dies durch folgende Analyse bewiesen wird.

0,7256, 1,8272 g Subst.: 0,4326 g AgBr, 0,2440 g MgO.

$C_{12}H_9ON_2MgBr$ (301,33)	Ber.	Br 26,51	Mg 8,07
	Gef.	„ 25,14	„ 8,05

3. Benzol-azo-phenol, Äthyl-magnesium-bromid, Brom-magnesium-benzolazophenolat, Äther

(B, R=C_2H_5, X=Br)

Dargestellt aus einer Lösung von 2 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther und 50 ccm C_2H_5MgBr-Lösung (= 100 ccm $^1/_{10}$ n). Es entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag und es entwickeln sich 135 ccm (0°, 760 mm) Äthan (119,8% von 113 ccm theoretisch).

0.6170, 1,2970 g Subst.: 0,1394 g MgO, 0,5426 g AgBr.

$C_{42}H_{64}O_6N_4Mg_2Br_2$ (929,02)	Ber.	Mg 5,24	Br 17,21
	Gef.	„ 5,20	„ 17,80

4. p-Oxy-azo-benzol, Äthyl-magnesium-jodid, Äther

(A, R=C_2H_5, X=J)

Dargestellt aus einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther und 70 ccm einer Lösung von C_2H_5MgJ (= 100 ccm $^1/_{10}$ n). Rote, krystallinische Substanz.

2,8300, 1,6890 g Subst.: 0,1954 g MgO, 0,6856 g AgJ.

$C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$ (526,53)	Ber.	Mg 4,62	J 24,11
	Gef.	„ 4,16	„ 21,94

5. Benzol-azo-phenol, Äthyl-magnesium-jodid, Jod-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=C_2H_5, X=J)

Man versetzt schnell eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther mit 40 ccm C_2H_5MgJ-Lösung (= 140 ccm $^1/_{10}$ n).

Es bildet sich ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag und es entwickeln sich 157,6 ccm (0°, 760 mm) Äthan (100,4% von 156,9 ccm theoretisch). Die Molekülverbindung wird durch Erhitzen bei 80° bis zum konstanten Gewicht entäthert.

7,7816 g Subst.: 2,4280 g Äther.

$C_{42}H_{64}O_6N_4Mg_2J_2$ (1023,02) Ber. Äther 28,97 Gef. Äther 31,20

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,2346, 0,1650 g Subst.: 0,1384 g MgO, 0,1042 g AgJ.

$C_{26}H_{24}O_2N_4Mg_2J_2$ (726,72) Ber. Mg 6,69 J 34,93
Gef. „ 6,76 „ 34,13

6. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-chlorid, Chlor-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=n-C_3H_7, X=Cl)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 80 ccm Äther wird schnell mit 50 ccm n-C_3H_7MgCl-Lösung (= 140 ccm $^1/_{10}$ n) versetzt. Es entwickeln sich nur 45 ccm (0°, 760 mm) Äthan (28,75% von 156,9 ccm theoretisch) und es fällt ein dunkelroter, weicher Niederschlag aus, der nach 6 Stunden zu einer gelben Substanz krystallisiert. Die kleine Menge von Äthan, die bei diesem Versuch beobachtet wurde, weist darauf, daß zum größten Teil die Molekülverbindung A entstanden ist. Aber die Analyse zeigt, daß beim Stehen die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes fortgeschritten ist, unter Bildung der Molekülverbindung B.

1,6860, 1,0590 g Subst.: 0,1700 g MgO, 0,3384 g AgCl.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$ (854,14) Ber. Mg 5,69 Cl 8,29
Gef. „ 6,08 „ 7,90

7. p-Oxy-azo-benzol, Propyl-magnesium-bromid, Äther

(A, R=n-C_3H_7, X=Br)

Dargestellt aus einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 110 ccm Äther und 50 ccm n-C_3H_7MgBr-Lösung (= 120 ccm $^1/_{10}$ n). Rotbraune, krystallinische Substanz. Diese wird durch Erhitzen bei 70° bis zum konstanten Gewicht entäthert.

4,4656 g Subst.: 1,5352 g Äther + Propan.

$C_{25}H_{37}O_3N_2MgBr$ (493,55) Ber. Äther + $^1/_2$ (C_3H_8) 33,88
Gef. „ + „ 34,39

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,9866, 0,4794 g Subst.: 0,1240 g MgO, 0,2740 g AgBr.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (647,72) Ber. Mg 7,52 Br 24,72
Gef. „ 7,58 „ 24,32

8. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-bromid, Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=n-C_3H_7, X=Br)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 60 ccm Äther wird schnell mit 50 ccm n-C_3H_7MgBr-Lösung (= 220 ccm $^1/_{10}$ n) versetzt. Es fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, und es entwickeln sich 135,5 ccm (0°, 760 mm) Propan (54,80% von 246 ccm theoretisch).

8,9836 g Subst.: 3,1550 g Äther.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Br_2$ (943,04) Ber. Äther 31,42 Gef. Äther 32,03

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,5848, 0,8170 g Subst.: 0,2010 g MgO, 0,4762 g AgBr.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (647,72) Ber. Mg 7,52 Br 24,72
Gef. „ 7,58 „ 24,80

9. p-Oxy-azo-benzol, Propyl-magnesium-jodid, Äther

(A, R=n-C_3H_7, X=J)

Dargestellt aus 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther und 70 ccm n-C_3H_7MgJ-Lösung (= 112 ccm $^1/_{10}$ n). Rote, krystallinische Molekülverbindung.

3,0700, 0,6782, 6,3356 g Subst.: 0,2254 g MgO, 0,2960 g AgJ, 1,5920 g Äther.

$C_{23}H_{37}O_3N_2MgJ$ (540,56) Ber. Mg 4,50 J 23,48 Äther 27,42
Gef. „ 4,75 „ 23,59 „ 25,13

10. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-jodid, Jod-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=n-C_3H_7, X=J)

Beim raschen Zufließen von 55 ccm n-C_3H_7MgJ-Lösung (= 168 ccm $^1/_{10}$ n) zu einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther entwickeln sich 132 ccm (0°, 760 mm) Propan (70% von 188 ccm theoretisch) und fällt ein orangegelber Niederschlag aus.

8,0204 g Subst.: 2,4896 g Äther.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2J_2$ (1037,06) Ber. Äther 28,58 Gef. Äther 31,05

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,0570, 0,1624 g Subst.: 0,1160 g MgO, 0,0984 g AgJ.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2J_2$ (740,74)	Ber.	Mg	6,57	J	34,28
	Gef.	„	6,62	„	32,75

11. Benzol-azo-phenol, Benzyl-magnesium-chlorid, Chlor-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=$C_6H_5CH_2$, X=Cl)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther wird mit 50 ccm $C_6H_5CH_2MgCl$-Lösung (= 103 ccm $^1/_{10}$ n) langsam versetzt. Jeder Tropfen der Grignardschen Lösung erzeugt einen gelben Niederschlag, der aber bald verschwindet. Eine Weile später entsteht eine weiche, dunkelrote Fällung, die beim Stehen im Verlauf von 24 Stunden zu einer gelben Substanz krystallisiert.

0,8856, 0,7465, 1,5420 g Subst.: 0,0800 g MgO, 0,2360 g AgCl, 0,3996 g Äther.

$C_{47}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$ (902,12)	Ber.	Mg	5,39	Cl	7,86	Äther	32,85
	Gef.	„	5,45	„	7,77	„	32,62

12. p-Oxy-azo-benzol, Phenyl-magnesium-bromid, Äther

(A, R=C_6H_5, X=Br)

Aus 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther und 60 ccm C_6H_5MgBr-Lösung (= 100 ccm $^1/_{10}$ n). Rotbraune, krystallinische Fällung.

1,2200, 2,0300 g Subst.: 0,3822 g AgBr, 0,1706 g MgO.

$C_{26}H_{33}O_3N_2MgBr$ (527,54)	Ber.	Br	15,15	Mg	4,61
	Gef.	„	13,13	„	5,07

Es ist schwer durch Entätheruug dieser Molekülverbindung eine Verbindung mit bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, augenscheinlich darum, daß beim Erhitzen nicht nur Äther, sondern auch Benzol in der Reaktion der Hydroxylgruppe abgespalten wird.

13. Benzol-azo-phenol, Phenyl-magnesium-bromid, Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=C_6H_5, X=Br)

Dargestellt aus 3 g p-Oxyazobenzol in 75 ccm Äther und 60 ccm C_6H_5MgBr-Lösung (= 130 ccm $^1/_{10}$ n). Gelbe, krystalli-

nische Molekülverbindung, die sich durch Erhitzen auf 50° bis zum konstanten Gewicht entäthern läßt.

5,7952 g Subst.: 1,7410 g Äther.

$C_{46}H_{64}O_6N_4Mg_2Br_2$ (976,03) Ber. Äther 30,36 Gef. Äther 30,03

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,4564, 0,9194 g Subst.: 0,2468 g AgBr, 0,1088 g MgO.

$C_{30}H_{24}O_2N_4Mg_2Br_2$ (680,83) Ber. Br 23,48 Mg 7,15
Gef. „ 23,00 „ 7,14

Diese Molekülverbindung B verliert beim stärkeren Erhitzen nicht nur Äther, sondern auch das zweite Molekül Benzol, wobei die Verbindung $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4OMgBr$ entsteht. Z. B. eine Probe 45 Min. bei 100° erhitzt, zeigt folgende Analysenresultate.

$C_6H_5N_2C_6H_4OMgBr$ (301,39) Ber. Mg 8,07 Gef. Mg 7,91

14. Benzol-azo-phenol, α-Naphthyl-magnesium-bromid, Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=α-$C_{10}H_7$, X=Br)

Man versetzt langsam eine Lösung von 2 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther mit 100 ccm der α-$C_{10}H_7MgBr$-Lösung (= 100 ccm $^1/_{10}$ n). Es entsteht zuerst ein wenig roter Niederschlag, der aber bald verschwindet. Die Lösung bleibt lange Zeit klar, und nur beim Reiben des Inneren des Gefäßes unter der Flüssigkeit mit einem Glasstäbchen erfolgt die Abscheidung einer gelben, krystallinischen Molekülverbindung. Die Substanz läßt sich bei 50° entäthern.

3,2540 g Subst.: 0,9438 g Äther.

$C_{50}H_{68}O_6N_4Mg_2Br_2$ (1027,05) Ber. Äther 28,50 Gef. Äther 29,00

Analyse der ätherfreien Substanz: Krystalle mit grünem Oberflächeglanz; die zerriebene Substanz ist rot.

0,4574, 0,6142 g Subst.: 0,2340 g AgBr, 0,0686 g MgO.

$C_{34}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (730,73) Ber. Br 21,88 Mg 6,66
Gef. „ 21,27 „ 6,74

II. Die Hydrierung von p-Oxyazobenzol mit Grignardschen Verbindungen und Magnesium-dialkylen

Die Ausführung der Hydrierung und die Analyse der Reaktionsprodukte

Die Hydrierungsreaktion wurde in einem Apparat, der nach dem Schema von H. Rheinboldt und R. Kirberg mit

kleinen Änderungen[1]) (es wurde das Auffangen der ersten 200 bis 300 ccm Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser verworfen) gebaut war, ausgeführt. Auch der Arbeitsgang war derselbe, mit der einzigen Ausnahme, daß die Hydrierung beim Siedepunkt des Äthers vorgenommen wurde. Um die Löslichkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Wasser zu verringern, wurde als Sperrflüssigkeit in dem Gasometer nicht reines Wasser, sondern eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat verwendet. Diese Lösung hat die Eigentümlichkeit, daß ihr Dampfdruck bei Zimmertemperatur nur um etwa 1 mm kleiner ist, als jener des reinen Wassers[2]). Beim Umrechnen des Volumens des aufgefangenen Gases auf Normalbedingungen wurde darum an Stelle des Dampfdruckes der Natriumsulfatlösung immer die Größen des Dampfdruckes des reinen Wassers angewendet, mit der Annahme, daß die kleine Differenz durch Ätherdämpfe, die in kleinen Mengen in den Gasometer geraten, kompensiert wird.

H. Rheinboldt und R. Kirberg (a. a. O.) haben in der Gasanalyse als Absorptionsmittel der ungesättigten Kohlenwasserstoffe rauchende Schwefelsäure gebraucht. Nach den Untersuchungen von Haber und Oechelhäuser[3]) werden auch gesättigte Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure absorbiert. Darum ist die Trennung des Äthylens und anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit diesem Reagens nicht quantitativ. Dagegen wird Äthylen durch Bromwasser quantitativ absorbiert, wie dies Treadwell und Stockes[4]), sowie Haber und Oechelhäuser (a. a. O.) bewiesen haben. Darum habe ich auch in der Gasanalyse zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Bromwasser verwendet.

Die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Hydrierungsgasen wurde in einem Hempelschen Apparat in üblicher Weise ausgeführt. Zur Identifizierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden sie, durch Leiten des aufgefangenen Gases durch eine mit Brom und Wasser beschickte Gaswaschflasche, in entsprechende Dibromide übergeführt.

---

[1]) Dies. Journ. **118**, 1 (1928).
[2]) International Critical Tables Vol. III. p. 371.
[3]) Ber. **29**, 2710 (1896).
[4]) Ber. **21**, 1331 (1888).

Gesättigte Kohlenwasserstoffe wurden nach ihrem Molekulargewicht bestimmt. Zuerst wurde Gas vom Gasometer in eine tubulierte Flasche mit Bromwasser, und nach der Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in eine Flasche mit 50%-iger Kalilauge übergeleitet. Daraus wurde Gas für die Bestimmung des Molekulargewichtes, laut Angaben von Rheinboldt und Kirberg (a. a. O.) entnommen.

Die Bestimmung von Anilin und p-Aminophenol. Nach beendeter Hydrierung des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. In der ätherischen Lösung befinden sich Anilin und p-Aminophenol; nach dem Trocknen der Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wird zuerst Äther abdestilliert und dann der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Bei 20 mm und 100—190° geht Anilin und, bei weiterer Steigerung der Temperatur, p-Aminophenol über, der sich im oberen Teil des Kolbens und im Kühler in Form eines krystallinischen Stoffes absetzt.

Im größten Teil der Versuche wurde nur Anilin quantitativ bestimmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt und die wäßrige Schicht von der ätherischen Lösung getrennt. Die wäßrige, Anilin enthaltende Lösung wurde mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Im Destillat wurde die Anilinmenge durch Titrieren mit n/2-Natriumnitritlösung, unter Verwendung von Jodkaliumstärkepapier als Indikator[1]), bestimmt. 1 ccm n/2-$NaNO_2$-Lösung = 0,04653 g Anilin.

Aus einer größeren Anzahl von Hydrierungsversuchen werden hier nur einige näher beschrieben.

Hydrierung mit Methyl-magnesium-jodid

Für die Reaktion von 5 g p-Oxyazobenzol mit der 8-fachen Menge (in Molen berechnet) von Methyl-magnesium-jodid sind 2020 ccm $^1/_{10}$ n-Grignardreagens nötig (50,5 ccm $^1/_{10}$ n × 5 × 8 = 2020 ccm $^1/_{10}$ n). 5 g p-Oxyazobenzol werden in 50 ccm

[1]) R. Möhlau und H. Th. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, 2. Aufl. (1920) S. 86 ff.

abs. Äther gelöst und zu 101 ccm CH_3MgJ-Lösung (= 2020 ccm $^1/_{10}$ n) zugetropft. Ohne Erhitzen des Reaktionsgemisches entwickeln sich etwa 600 ccm Gas, und es entsteht eine gelbe, krystallinische Fällung. Die Reaktion wird durch Erwärmen im Wasserbad fortgesetzt. Doch verläuft die Umsetzung zwischen dem gelben Niederschlag und dem Überschuß des Grignardreagens sehr träge. Die Mischung wird bis zum Aufhören der Gasentwicklung, die 7 Stunden dauert, erhitzt. Aufgefangen 940 ccm Gas (17°, 758 mm) = 863 ccm (0°, 760 mm). Das Gas enthält keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	CH_4	80,4% CH_4 + 19,6% C_2H_6
Gewicht . . .	0,2536 g	0,1626 g	—	—
Mol.-Gew. . .	28,97	18,60	16,03	18,78

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen 565 ccm Methan
„ „ Hydrierungsreaktion „ 169 „ Äthan
„ „ „ „ 129 „ Methan

3,6 ccm n/2-$NaNO_2$-Lösung: 0,1675 g Anilin (7,13% von 2,349 g theoretisch).

Hydrierung mit n-Propyl-magnesium-chlorid

Es werden 4,5 g p-Oxyazobenzol, gelöst in 50 ccm Äther, mit der sechsfachen Menge (in Molen berechnet) von n-Propylmagnesium-chlorid (98 ccm = 1363 ccm $^1/_{10}$ n) hydriert. Zuerst fällt ein roter, amorpher Niederschlag aus, der sich nur langsam in dem Grignardreagens unter Entwicklung von Gas löst. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird der Kolben auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion ist nach $1^1/_2$ Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt ist ein pulveriger, grau-weißer Niederschlag.

Aufgefangen 1650 ccm Gas (21°, 777 mm) = 1524 ccm (0°, 760 mm). Das Gas enthält 27,2% Propylen; insgesamt 414 ccm (0°, 760 mm) C_3H_6.

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	Propan
Gewicht . . .	0,2580 g	0,3880 g	—
Mol.-Gew. . .	28,97	43,57	44,06

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen 510 ccm Propan
In der Hydrierungsreaktion entstehen 600 ccm Propan } 49,85 % von
" " " " 414 ccm Propylen } 2034 ccm theor.

Das verdoppelte Volumen des in der Hydrierungsreaktion entwickelten Propans:

600 ccm × 2 = 1200 ccm (59,00 % von 2034 ccm theor.)

25,0 ccm n/2-$NaNO_2$-Lösung: 1,163 g Anilin (55,03 % von 2,113 g theor.).

Hydrierung mit Phenyl-magnesium-bromid

Es werden 8 g p-Oxyazobenzol mit der 6-fachen Menge (in Molen berechnet) Phenyl-magnesiumbromid hydriert. Zu 120 ccm C_6H_5MgBr-Lösung (= 2424 ccm $^1/_{10}$ n) werden unter mechanischen Rühren und Erwärmen eine Lösung von 8 g p-Oxyazobenzol in 80 ccm Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr langsam, und nur nach 2-stündigem Rühren entsteht ein Niederschlag. Das Rühren und das Erwärmen werden noch 3 Stunden fortgesetzt, wobei der Niederschlag sich in eine feste, grau-schwarze Masse verwandelt. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Aus dem Säure-Auszug wird mit Wasserdampf Anilin abdestilliert. Die ätherische Lösung, die auch Benzol und Diphenyl enthält, wird zur Trockne eingedampft, und aus dem Rückstand Diphenyl mit Wasserdampf abdestilliert.

36,0 ccm n/2-$NaNO_2$-Lösung: 1,675 g Anilin (44,58 % von 3,7584 g theor.). Isoliert 5,80 g Diphenyl (Schmp. 69—70°).

In einem besonderen Versuch wurde die Menge von Diphenyl in der Lösung von Phenyl-magnesium-bromid festgestellt. Eine Lösung, die 0,1 Mol (= 1000 ccm $^1/_{10}$ n) von C_6H_5MgBr enthält, wurde mit Wasser zersetzt, und Diphenyl mit Wasserdampf abdestilliert. Es wurden 0,45 g Diphenyl gewonnen. Die zum Hydrierungsversuch angewendete Menge des Grignardreagens enthielt 0,45 g × 0,2424 = 1,09 g Diphenyl.

Es waren also in der Hydrierungsreaktion 5,80 g — 1,09 g = 4,71 g Diphenyl (37,80 % von 12,45 g theoret.) entstanden.

(Die theoretische Menge von Diphenyl wurde nach der Gleichung

$$C_6H_5—N_2—C_6H_4OH + 4\,C_6H_5MgBr \longrightarrow 2\,C_6H_5—C_6H_5$$

berechnet.)

Hydrierung mit Di-äthyl-magnesium

Es werden 3 g p-Oxyazobenzol mit der 6-fachen Menge (in Äquivalenten berechnet) Diäthyl-magnesium (165 ccm $Mg(C_6H_5)_2$ = 910 ccm $^1/_{10}$ n) hydriert. Es bildet sich ein dicker, schwarzer Niederschlag, der sich langsam gelblich-weiß färbt. Die Entwicklung des Gases findet nur beim Erwärmen statt und hört nach 2 Stunden auf.

Aufgefangen 900 ccm Gas (20°, 754 mm) = 810 ccm (0°, 760 mm). Das Gas enthält 22,0 Vol.-% Äthylen; insgesamt 178 ccm (0°, 760 mm) C_2H_4.

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	Äthan
Gewicht	0,2464 g	0,2588 g	—
Mol.-Gew.	28,97	30,44	30,05

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen 339 ccm Äthan
In der Hydrierungsreaktion entstehen 293 ccm Äthan } 34,73% von
„ „ „ „ 178 „ Äthylen } 1356 ccm theor.

Das verdoppelte Volumen des in der Hydrierungsreaktion entwickelten Äthans:

293 ccm × 2 = 586 ccm (43,22% von 1356 ccm theor.)

13,2 ccm n/$_2$-$NaNO_2$-Lösung: 0,6144 g Anilin (43,60% von 1,409 g theor.).

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität São Paulo, Brasilien

Über Dioxanate der Halide zweiwertiger Metalle

V. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans[1])

Von **Heinrich Rheinboldt**,
Alfred Luyken und **Herbert Schmittmann**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 25. März 1937)

Nachdem wir in der vorangegangenen Mitteilung über einige Dioxanate[2]) der Halide einwertiger Metalle und des Ammoniums berichtet haben, bringt diese Mitteilung eine systematische Untersuchung über Dioxanate von Haliden zweiwertiger Metalle.

In dieser Gruppe sind im Gegensatz zu der früher behandelten mehrere Ätherate bekannt geworden, von denen die des Äthyläthers nachstehend zusammengestellt sind.

$BeCl_2 . 2(C_2H_5)_2O$ [3])	$MgBr_2 . 1(C_2H_5)_2O$ [4])	$MgBr_2 . 2(C_2H_5)_2O$ [5])	$MgJ_2 . 2(C_2H_5)_2O$ [6])
$MgCl_2 . 1(C_2H_5)_2O$ [7])	$MgBr_2 . 3(C_2H_5)_2O$ [8])	$HgBr_2 . 3(C_2H_5)_2O$ [9])	$MgJ_2 . 4(C_2H_5)_2O$ [10])
$ZnCl_2 . Ae$ [11])	$MnBr_2 . 1(C_2H_5)_2O$ [12])	$CoBr_2 . 1(C_2H_5)_2O$ [13])	$MgJ_2 . 6(C_2H_5)_2O$ [14])
$HgCl_2 . Ae$ [15])	$NiBr_2 . 1(C_2H_5)_2O$ [16])	$CaBr_2 . Ae$ [17])	$ZnJ_2 . 2(C_2H_5)_2O$ [18])
$SnCl_2 . Ae$ [19])	$ZnBr_2 . Ae$ [20])	$SnBr_2 . Ae$ [21])	
$FeCl_2 . Ae$ [22])			

---

[1]) IV. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **148**, 81 (1937).

[2]) Der Name „Dioxanat" ist der von Menschutkin, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **49**, 34 (1906), für die Verbindungen von Äthyläther mit anorganischen Salzen eingeführten Bezeichnung „Ätherate" nachgebildet.

[3]) A. Atterberg, Ber. **9**, 856 (1876); R. Fricke u. L. Havestadt, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **146**, 124 (1925).

[4]) N. Zelinski, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 277; B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1868; Ztschr. anorg. Chem. **49**, 207 (1906); J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. **54**, 1659 (1921).

[5]) B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1237; **1906**, I, 1868;

Von Additionsverbindungen des Dioxans war nur das Dioxanat des Quecksilber(II)-chlorids bekannt[1]). Nachstehende Übersicht (S. 32) orientiert über die von uns untersuchten Halide und die erhaltenen Dioxanate.

Alle Dioxanate wurden auf präparativem Wege gewonnen, entweder durch Krystallisation aus gesättigten Lösungen der Halide in Dioxan, oder aus deren alkoholischer Lösung durch Ausfällung mittels Dioxan, oder aus den Ätheraten durch Ver-

---

Ztschr. anorg. Chem. **49**, 34 (1906); J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. **54**, 1659 (1921).

[6]) N. Zelinsky, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 277; B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1237; Ztschr. anorg. Chem. **49**, 34 (1906); E. E. Blaise, Compt. rend. **139**, 1211 (1904); Chem. Zentralbl. **1905**, I, 346; J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. **54**, 1660 (1921).

[7]) N. Domanitzky, Chem. Zentralbl. **1916**, II, 313.

[8]) N. Zelinsky, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 277 (flüssig); Ward V. Evans u. Howard H. Rowley, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3523 (1930); Chem. Zentralbl. **1930**, II, 2760, bestätigen durch Dampfdruckmessungen die Existenz des Tri-, Di- und Monoätherates.

[9]) M. J. Nicklès, Compt. rend. **52**, 869 (1861); Jahresber. **1861**, 200.

[10]) W. Tschelinzeff, Ber. **39**, 774 (1906), keine Analyse.

[11]) N. Domanitzky, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1485, nicht isoliert.

[12]) F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 577 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 274 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1332.

[13]) F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 2002 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 601 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 609 (butterartige grüne Masse).

[14]) W. Biltz, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **119**, 117 (1921), Anm.

[15]) W. Timofejew, Chem. Zentralbl. **1905**, II, 437. Ätherat vermutet aus positiver Lösungswärme.

[16]) F. Ducelliez u. A. Raynaud, Compt. rend. **158**, 2002 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 727 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 609.

[17]) F. B. Ahrens u. A. Stapler, Ber. **38**, 3267 (1905). Vielleicht $CaBr_2 . 1\,(C_2H_5)_2O$; Analyse ungenau.

[18]) E. E. Blaise, Compt. rend. **140**, 661 (1905); Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1082.

[19]) Personne, Compt. rend. **54**, 216 (1862); Jahresber. **1862**, 171. Zusammensetzung nicht bestimmt.

[20]) M. Nicklès, Compt. rend. **52**, 869 (1861); Jahresber. **1861**, 200. Wenig stabil, an der Luft rauchend. Zusammensetzung nicht bestimmt.

[21]) Nicklès, wie bei Anm. 20.

[22]) W. Manchot u. J. Haas, Ber. **45**, 3054 (1912). Zusammensetzung nicht bestimmt.

[1]) E. Paternó u. R. Spallino, Gazz. chim. Ital. **37**, I, 106 (1907); Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1103.

drängung des Äthers, oder schließlich gleichzeitig auf verschiedenen Wegen.

$CaCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$CaBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$CaJ_2.2(C_4H_8O_2)$
$SrCl_2$ — —	$SrBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$SrJ_2.2(C_4H_8O_2)$
$BaCl_2$ — —	$BaBr_2$ — —	$BaJ_2.2(C_4H_8O_2)$
$MgCl_2.2(C_4H_8O_2)$	$MgBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$MgJ_2.2(C_4H_8O_2)$
$ZnCl_2.2(C_4H_8O_2)$	$ZnBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$ZnJ_2.2(C_4H_8O_2)$
$CdCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$CdBr_2.1(C_4H_8O_2)$	$CdJ_2.1(C_4H_8O_2)$
$HgCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$HgBr_2.1(C_4H_8O_2)$	$HgJ_2.1(C_4H_8O_2)$
$Hg(CN)_2.2(C_4H_8O_2)$	$Hg(CN)_2.1(C_4H_8O_2)$	$Hg(CNS)_2.1(C_4H_8O_2)$

$CuCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$CuBr_2.1(C_4H_8O_2)$		
$SnCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$SnBr_2.1(C_4H_8O_2)$		
$MnCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$MnBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$MnJ_2.2(C_4H_8O_2)$	
$FeCl_2.2(C_4H_8O_2)$	$FeBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$FeJ_2.2(C_4H_8O_2)$	
$CoCl_2.1(C_4H_8O_2)$	$CoBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$CoJ_2.2(C_4H_8O_2)$	$CoJ_2.4(C_4H_8O_2)$
$NiCl_2.2(C_4H_8O_2)$	$NiBr_2.2(C_4H_8O_2)$	$NiJ_2.2(C_4H_8O_2)$	

Das Additionsvermögen und die Beständigkeit der Dioxanate nimmt im allgemeinen zu von den Chloriden zu den Jodiden; auch sind die Dioxanate beständiger als die entsprechenden Ätherate.

In der Reihe der typischen Erdalkalimetallhalide verbinden sich beim Calcium alle drei Halide mit Dioxan, beim Strontium nur das Bromid und Jodid und beim Barium allein das Jodid. Alle diese Verbindungen wurden aus alkoholischer Lösung erhalten. In der Magnesium-Zinkfamilie vereinigen sich dagegen alle Halide mit Dioxan; bei den ersten beiden Elementen bilden sich stets Bidioxanate, bei Cadmium und Quecksilber stets Monodioxanate. Eine Zwischenstellung zu dieser Gruppe nehmen, wie in der vorangegangenen Mitteilung angegeben wurde, die Dioxanate der Lithiumhalide ein. Von den Dioxanaten dieser Gruppe wurden die des Magnesiumchlorids und die der Cadmiumhalide aus alkoholischer Lösung gewonnen, die der Zink- und Quecksilberhalide aus den Komponenten, die des Magnesiumbromids und -jodids sowohl aus den Komponenten wie aus den Ätheraten. Alle diese Additionsverbindungen bilden farblose Krystalle — auch das Dioxanat des Quecksilberjodids —; sie sind im allgemeinen recht beständig, am geringsten ist die Beständigkeit der Verbindungen der Zink- und Cadmiumhalide. Unter den Dioxanaten der

Quecksilberhalide besitzt das des Jodids die geringste Beständigkeit. Beim Quecksilber untersuchten wir auch das Cyanid und Rhodanid. Während vom Rhodanid, in Übereinstimmung mit den anderen Haliden des Quecksilbers, nur ein mäßig beständiges Monodioxanat erhalten wurde (aus den Komponenten), ließ sich bei dem leichter löslichen Cyanid ein Bidioxanat isolieren. Dieses ist aber recht unbeständig und verliert beim Lagern an der Luft in relativ kurzer Zeit 1 Molekül Dioxan, während die Abgabe des zweiten Moleküls aus dem entstandenen Monodioxanat etwa die 10-fache Zeitdauer erfordert (vgl. das Diagramm der Fig. 1, das den prozentualen Gewichtsverlust der Dioxanate in Abhängigkeit vom Zeitverlaufe bei konstanter Temperatur darstellt). Ein Vergleich mit dem Diagramm der Fig. 1 der vorangegangenen Mitteilung zeigt, daß

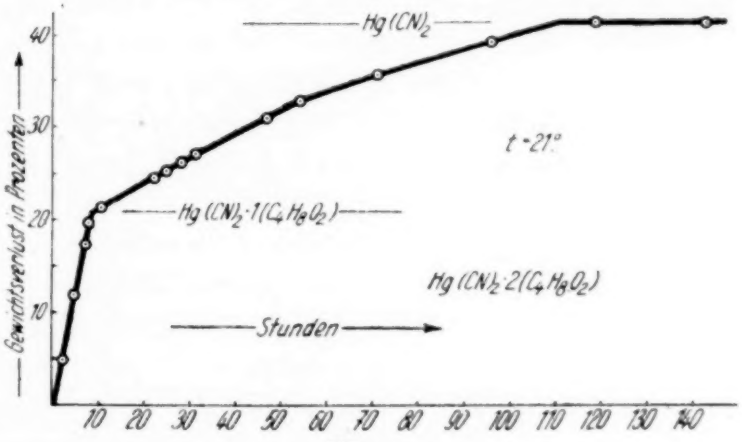


Fig. 1

das ebenfalls unbeständige Monodioxanat des Quecksilbercyanids immerhin außerordentlich beständiger ist als das des Kaliumjodids, indem für dessen Umwandlung in die dioxanfreie Verbindung etwa ebensoviel Stunden erforderlich sind wie dort Minuten.

Die Monodioxanate des Kupferchlorids (rotbraun) und -bromids (schwarz), erhalten aus alkoholischer Lösung, sind recht unbeständig und spalten bei Raumtemperatur das addierte Dioxan allmählich wieder ab. Dagegen ist in den farblosen, ebenfalls aus alkoholischer Lösung dargestellten Monodioxanaten der Zinnhalide das Dioxan fest gebunden. Ebenso beständig sind die aus alkoholischer Lösung erhaltenen farblosen Dioxanate

der Manganhalide, von denen das Chlorid ein Monodioxanat, das Jodid und Bromid Bidioxanate bilden, letzteres im Gegensatz zu dem Monoätherat, das als unbeständige, an der Luft rauchende, in glänzenden und durchsichtigen Nadeln krystallisierende Substanz beschrieben ist. Auch die Bidioxanate der Eisenhalide wurden aus alkoholischer Lösung gewonnen, da die Halide in Dioxan zu geringe Löslichkeit besitzen; das Dioxanat des Chlorids bildet farblose, das des Bromids rotbraune und das des Jodids blaßgelbe jeweils recht beständige Krystalle. Auch hier zeigt sich die erhöhte Beständigkeit im Vergleich mit den Ätheraten, indem das Ätherat des Eisen(II)-chlorids wegen seiner Zersetzlichkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Von den Dioxanaten der Kobalthalide konnte das sehr beständige blaue Monodioxanat des Chlorids wegen dessen zu geringer Löslichkeit in Dioxan nur aus alkoholischer Lösung gewonnen werden; das Bidioxanat des allerdings nur spurenweise löslichen Bromids ließ sich durch Umwandlung des festen Salzes unter siedendem Dioxan gewinnen und wurde außerdem aus alkoholischer Lösung dargestellt; es bildet, entgegen dem als unbeständige grüne butterartige Masse beschriebenen Monoätherat, beständige blaugefärbte Krystalle. Im Gegensatz zu dem Chlorid und Bromid löst sich Kobaltjodid leicht in Dioxan; je nach der Konzentration der Lösung läßt sich entweder das violette Tetradioxanat oder das grüne Bidioxanat isolieren. Das Tetradioxanat ist unbeständig und geht beim Lagern allmählich in das beständige Bidioxanat über. Die Nickelhalide bilden sämtlich Bidioxanate, die alle aus alkoholischer Lösung bereitet wurden. Während die Dioxanate des Jodids (rotorange) und Bromids (gelbgrün) recht beständig sind, spaltet das des Chlorids (gelborange) leicht Dioxan ab, ohne aber bei einem Monodioxanat ausgesprochenerer Beständigkeit zu verweilen. Im Gegensatz zu dem beständigen, gelbgrünen Bidioxanat des Nickelbromids ist dessen Monoätherat als unbeständige hellgelbe Verbindung beschrieben.

Versuche

Für die Reinigung des Dioxans und der als Lösungsmittel verwendeten Alkohole sowie für die Vorbehandlung der Halide gelten die in der vorangegangenen Mitteilung gemachten Angaben. Bei der außer-

ordentlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Dioxanate dieser Reihe mußte deren Abtrennung aus der Lösung, Auswaschen und Trocknen in einer vor Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützten Apparatur durchgeführt werden. Ebenso ist das hygroskopische Dioxan scharf zu trocknen und vor Feuchtigkeit zu schützen.

Die aus alkoholischer Lösung dargestellten Dioxanate wurden in jedem Falle auf Abwesenheit von Alkohol geprüft.

I. Calciumhalide und Dioxan

1. Calciumchlorid

Calciumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Wird zu einer filtrierten heißgesättigten sirupösen Lösung von wasserfreiem Calciumchlorid in abs. Alkohol ein Überschuß von Dioxan zugegeben, so tritt zunächst eine starke Trübung auf, aus der sich nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag bildet, der sich klar absetzt. Das Fällungsprodukt wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan gewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das hiernach erhaltene blättrige, spröde Produkt muß zur vollkommenen Entfernung eingeschlossener Lösungsmittel fein zerrieben werden.

0,4036 g Subst.: 0,1140 g CaO. — 0,2258 g Subst.: 0,3240 g AgCl.

$CaCl_2 . 1(C_4H_8O_2) = 199{,}04$ Ber. Ca 20,13 Cl 35,63

Gef. „ 20,19 „ 35,50 Ca : Cl = 1 : 1,987

Weißes hygroskopisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

2. Calciumbromid

Calciumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Beim Versetzen der sirupartigen heißgesättigten Lösung von wasserfreiem Calciumbromid in abs. Alkohol mit überschüssigem Dioxan entsteht eine krystalline Fällung. Das Fällungsprodukt wurde behandelt wie bei 1. beschrieben, jedoch ist eine mechanische Zerkleinerung nicht erforderlich, da das Produkt an sich als feinkörniges Pulver erhalten wird.

0,3566 g Subst.: 0,0534 g CaO. — 0,2875 g Subst.: 0,2870 g AgBr.

$CaBr_2 . 2(C_4H_8O_2) = 376{,}02$ Ber. Ca 10,66 Br 42,51

Gef. „ 10,70 „ 42,48 Ca : Br = 1 : 1,991

Weißes deutlich krystallines Pulver, sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

3. Calciumjodid

Calciumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer sirupartigen, filtrierten heißgesättigten Lösung von Calciumjodid in abs. Alkohol fiel bei Zugabe eines Überschusses von Dioxan ein krystalliner Niederschlag aus, der nach kurzem Stehen unter der Lösung abgetrennt und weiter behandelt wurde wie bei 2.

0,5476 g Subst.: 0,0654 g CaO. — 0,2831 g Subst.: 0,2832 g AgJ.

$CaJ_2.2(C_4H_8O_2) = 470{,}05$ Ber. Ca 8,53 J 54,01
Gef. „ 8,535 „ 54,07 Ca : J = 1 : 2,000

Weißes krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

II. Strontiumhalide und Dioxan

4. Strontiumchlorid

Strontiumchlorid ist sowohl in Dioxan wie in abs. Alkohol praktisch unlöslich. Wurde Strontiumchlorid einige Stunden mit Dioxan unter Rückfluß erhitzt, so ergab die Untersuchung des wie bei 2. isolierten Bodenkörpers, daß keine Bindung von Dioxan stattgefunden hatte.

0,2765 g Subst.: 0,3195 g $SrSO_4$. — 0,2560 g Subst.: 0,4616 g AgCl.

$SrCl_2$ (158,54) Ber. Sr 55,27 Cl 44,73
Gef. „ 55,12 „ 44,60 Sr : Cl = 1 : 2,000

5. Strontiumbromid

Strontiumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Gibt man zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von Strontiumbromid in abs. Alkohol einen Überschuß von Dioxan hinzu, so entsteht sofort eine krystalline Fällung. Diese wurde in üblicher Weise von der Lösung getrennt und getrocknet.

0,4505 g Subst.: 0,1965 g $SrSO_4$. — 0,2497 g Subst.: 0,2226 g AgBr.

$SrBr_2.2(C_4H_8O_2) = 423{,}58$ Ber. Sr 20,69 Br 37,73
Gef. „ 20,81 „ 37,94 Sr : Br = 1 : 1,999

Weißes, schön krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

6. Strontiumjodid

Strontiumjodid ist in Dioxan praktisch unlöslich. Beim Versetzen einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung von Strontiumjodid mit einem Überschuß von Dioxan entsteht sofort eine weiße krystalline Fällung. Diese wurde nach einigem Stehen unter der Lösung wie üblich abgetrennt und getrocknet. Die Substanz muß unmittelbar nach Vertreibung der anhaftenden Lösungsmittel zur Analyse gebracht werden, da sie sich ziemlich rasch unter Bräunung zersetzt.

0,3539 g Subst.: 0,1252 g $SrSO_4$. — 0,2438 g Subst.: 0,2196 g AgJ.

$SrJ_2.2(C_4H_8O_2) = 517{,}61$ Ber. Sr 16,93 J 49,04
Gef. „ 16,88 „ 48,69 Sr : J = 1 : 1,991

Gut ausgebildete weiße Kryställchen, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

III. Bariumhalide und Dioxan

7. Bariumchlorid

Bariumchlorid ist unlöslich in Dioxan. Aus alkoholischer Lösung konnte durch Zugabe von Dioxan keine Additionsverbindung erhalten werden. Nach mehrstündigem Kochen von Bariumchlorid mit Dioxan unter Rückfluß erweist sich der Bodenkörper als reines Bariumchlorid.

0,3146 g Subst.: 0,3517 g $BaSO_4$. — 0,3641 g Subst.: 0,5010 g AgCl.

$BaCl_2$ (208,27) Ber. Ba 65,95 Cl 34,05
Gef. „ 65,79 „ 34,04 Ba : Cl = 1 : 2,004

8. Bariumbromid

Bariumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung des Bromids erhält man nach Zusatz von überschüssigem Dioxan ein weißes flockiges Fällungsprodukt, das kein Dioxan gebunden enthält. Der nach mehrstündigem Kochen des Bromids mit Dioxan nach dem Erkalten vorliegende Bodenkörper ist reines Bariumbromid:

0,4672 g Subst.: 0,3662 g $BaSO_4$. — 0,2305 g Subst.: 0,2906 g AgBr.

$BaBr_2$ (297,19) Ber. Ba 46,22 Br 53,78
Gef. „ 46,13 „ 53,65 Ba : Br = 1 : 1,999

9. Bariumjodid

Bariumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Gibt man zu einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Bariumjodid

einen Überschuß von Dioxan hinzu, so entsteht sofort eine weiße krystalline Fällung. Das Fällungsprodukt blieb einige Zeit unter der Lösung stehen und wurde dann in üblicher Weise abgetrennt und getrocknet, jedoch muß die Substanz vor Licht geschützt werden, da sie sich sonst ziemlich schnell unter Braunfärbung zersetzt.

0,3155 g Subst.: 0,1286 g $BaSO_4$. — 0,2300 g Subst.: 0,1906 g AgJ.

$BaJ_2 . 2\,(C_4H_8O_2) = 567{,}34$ Ber. Ba 24,21 J 44,75
Gef. „ 23,99 „ 44,79 Ba : J = 1 : 2,020

Gut ausgebildete weiße Kryställchen, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

IV. Magnesiumhalide und Dioxan

10. Magnesiumchlorid

Wasserfreies Magnesiumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Bei Zugabe von überschüssigem Dioxan zu einer gesättigten Lösung des Chlorids in abs. Alkohol bilden sich allmählich schön ausgebildete Krystalle, die sich nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur in reichlicher Menge klar absetzen. Die Krystallmasse wurde unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan gut ausgewaschen und im trocknen Luftstrom getrocknet.

0,3469 g Subst.: 0,1412 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1874 g Subst.: 0,1986 g AgCl.

$MgCl_2 . 2(C_4H_8O_2) = 271{,}35$ Ber. Mg 8,96 Cl 26,13
Gef. „ 8,89 „ 26,215 Mg : Cl = 1 : 2,023

Das Dioxanat bildet weiße, sehr hygroskopische Krystalle, die an der Luft schnell zerfließen; sie sind sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

11. Magnesiumbromid

Wasserfreies Magnesiumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Magnesiumbromid wurde einige Stunden mit siedendem Dioxan erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Bodenkörper unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt und auf gebranntem Ton im

nur gering evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,4563 g Subst.: 0,1421 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2951 g Subst.: 0,3072 g AgBr.

$MgBr_2 . 2(C_4H_8O_2) = 360,27$ Ber. Mg 6,75 Br 44,37
Gef. „ 6,80 „ 44,30 Mg : Br = 1 : 1,983

b) Darstellung des Dioxanats aus dem Ätherat. Zu einer Suspension von 1,2 g Magnesiumpulver in 30 ccm abs. Äther wurden unter Kühlung tropfenweise 8 g Brom zugegeben. Das abgeschiedene ölige Ätherat wurde von dem überschüssigen Äther getrennt und unter Eiskühlung mit überschüssigem Dioxan geschüttelt, wobei es sofort zu einer krystallinen Masse erstarrte. Diese wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im gering evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,1748, 0,5187 g Subst.: 0,0538, 0,1599 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2412, 0,3173 g Subst.: 0,2498, 0,3301 g AgBr.

$MgBr_2 . 2(C_4H_8O_2) = 360,27$ Ber. Mg 6,75 Br 44,37
Gef. „ 6,72, 6,73 „ 44,07, 44,27
Mg : Br = 1 : 1,996

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

Das Dioxanat ist ein weißes krystallines Pulver, das an der Luft zerfließt; sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol. Die Substanz verliert im Vakuum bei Raumtemperatur ziemlich schnell Dioxan; erhitzt zersetzt sie sich bei etwa 150°.

12. Magnesiumjodid

Wasserfreies Magnesiumjodid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Schüttelt man wasserfreies Magnesiumjodid bei Raumtemperatur kräftig mit Dioxan, so wird die pulvrige Substanz sehr voluminös. Das Produkt wurde unter Feuchtigkeitsabschluß von dem Lösungsmittel getrennt und auf gebranntem Ton im schwach evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Dioxangeruches getrocknet.

0,4728 g Subst.: 0,1193 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,4881 g AgJ.

$MgJ_2 . 2(C_4H_8O_2) = 454,30$ Ber. Mg 5,35 J 55,88
Gef. „ 5,51 „ 55,81 Mg : J = 1 : 1,941

Erhitzt man Magnesiumjodid eine Stunde lang mit siedendem Dioxan, so besitzt der nach dem Erkalten in der beschriebenen Weise abgetrennte Bodenkörper dieselbe Zusammensetzung wie das bei Raumtemperatur erhaltene Produkt.

0,6551 g Subst.: 0,1618 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2863 g Subst.: 0,2956 g AgJ.

Gef. Mg 5,395 J 55,81 Mg : J = 1 : 1,982

b) Darstellung des Dioxanats aus dem Ätherat. Zu Magnesiumgries fügt man unter abs. Äther soviel Jod hinzu, daß das Magnesium im Überschuß bleibt. Nachdem die von selbst einsetzende Reaktion abgeklungen ist, wird noch solange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung vollkommen klar geworden ist. Beim Versetzen der vom überschüssigen Magnesium getrennten Lösung mit überschüssigem Dioxan tritt sofort eine weiße krystalline Fällung ein, die unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und auf gebranntem Ton im gering evakuierten Exsiccator von anhaftendem Dioxan befreit wurde.

0,5517 g Subst.: 0,1353 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,3024 g Subst.: 0,3123 g AgJ.

$MgJ_2.2(C_4H_8O_2)$ = 454,30 Ber. Mg 5,35 J 55,88

Gef. „ 5,36 „ 55,83 Mg : J = 1 : 1,996

Das Dioxanat ist ein weißes krystallines Pulver, das an der Luft zerfließt unter allmählicher Abscheidung von Jod. Sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol. Im Röhrchen erhitzt zersetzt sich die Verbindung bei etwa 150°.

V. Zinkhalide und Dioxan

13. Zinkchlorid

Aus einer in der Siedehitze gesättigten Lösung von Zinkchlorid in Dioxan krystallisieren beim Erkalten farblose Krystalle aus. Diese wurden nach dem Absetzen unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,4164 g Subst.: 0,2031 g $Zn_2P_2O_7$. — 0,2095 g Subst.: 0,1918 g AgCl.

$ZnCl_2.2(C_4H_8O_2)$ = 312,41 Ber. Zn 20,93 Cl 22,70

Gef. „ 20,92 „ 22,65 Zn : Cl = 1 : 1,996

Farblose, prismenförmige, sehr hygroskopische Krystalle, in Wasser und abs. Alkohol sehr leicht löslich, löslich in heißem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

14. Zinkbromid

Aus einer bei Siedehitze gesättigten Lösung von Zinkbromid in Dioxan erhält man beim Erkalten lange farblose Nadeln. Diese wurden durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, auf gebrannten Ton gebracht und vor der Analyse zwei Stunden im nicht evakuierten Exsiccator (P_2O_5) belassen.

0,4903 g Subst.: 0,1866 g $Zn_2P_2O_7$. — 0,3460 g Subst.: 0,3241 g AgBr.

$ZnBr_2.2(C_4H_8O_2)$ = 401,33 Ber. Zn 16,29 Br 39,83
Gef. „ 16,33 „ 39,86 Zn : Br = 1 : 1,997

Die Verbindung verliert leicht Dioxan, ist sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, löslich in heißem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

15. Zinkjodid

Schüttelt man feingepulvertes Zinkjodid bei Raumtemperatur mit Dioxan, so wird es unter schwacher Erwärmung voluminös. Nach dem Abfiltrieren unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde das Produkt bis zum Verschwinden des Dioxangeruches im nicht evakuierten Exsiccator auf gebranntem Ton belassen.

0,6674 g Subst.: 0,2047 g $Zn_2P_2O_7$. — 0,3542 g Subst.: 0,3354 g AgJ.

$ZnJ_2.2(C_4H_8O_2)$ = 495,36 Ber. Zn 13,20 J 51,22
Gef. „ 13,16 „ 51,19 Zn : J = 1 : 2,004

Weißes krystallines Pulver, wenig beständig und sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, fast unlöslich in siedendem Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen zersetzt sich die Verbindung bei etwa 75—80°.

VI. Cadmiumhalide und Dioxan

16. Cadmiumchlorid

Cadmiumchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan.

Bei Zugabe eines Überschusses von Dioxan zu einer gesättigten Lösung von Cadmiumchlorid in abs. Alkohol tritt sofort eine weiße krystalline Fällung auf. Nach dem Abtrennen von der Mutterlauge und Auswaschen mit Dioxan wurde das Produkt auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,3500 g Subst.: 0,2689 g $CdSO_4$. — 0,2386 g Subst.: 0,2518 g AgCl.

$CdCl_2 . 1(C_4H_8O_2) = 271{,}38$ Ber. Cd 41,42 Cl 26,13
Gef. „ 41,43 „ 26,11 Cd : Cl = 1 : 1,998

Weißes krystallines Pulver, leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

17. Cadmiumbromid

Cadmiumbromid ist in Dioxan praktisch unlöslich. Beim Versetzen einer filtrierten heißgesättigten Lösung von Cadmiumbromid in abs. Alkohol erhält man sofort eine krystalline Fällung. Diese wurde nach dem Absetzen abfiltriert, auf gebrannten Ton gebracht und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,3547 g Subst.: 0,2059 g $CdSO_4$. — 0,2969 g Subst.: 0,3101 g AgBr.

$CdBr_2 . 1(C_4H_8O_2) = 360{,}30$ Ber. Cd 31,20 Br 44,36
Gef. „ 31,30 „ 44,45 Cd : Br = 1 : 1,998

Ziemlich beständige farblose Kryställchen, löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in abs. Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen im Röhrchen erfolgt Zersetzung bei etwa 200°.

18. Cadmiumjodid

Bei Zusatz von überschüssigem Dioxan zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids entsteht sofort eine weiße krystalline Fällung. Diese wurde abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet.

0,3948 g Subst.: 0,1807 g $CdSO_4$. — 0,3185 g Subst.: 0,3290 g AgJ.

$CdJ_2 . 1(C_4H_8O_2) = 454{,}33$ Ber. Cd 24,74 J 55,88
Gef. „ 24,68 „ 55,84 Cd : J = 1 : 2,004

Weiße ziemlich beständige Krystalle, die sich beim Erhitzen im Röhrchen bei etwa 175—180° zersetzen. Bei Raumtemperatur leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, nicht löslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

VII. Quecksilber(II)halide und Dioxan

19. Quecksilber(II)chlorid

Beim Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung von Quecksilberchlorid in Dioxan krystallisieren feine

weiße Nadeln aus. Diese können ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden.

0,3542 g Subst.: 0,2295 g HgS. — 0,4353 g Subst.: 0,3459 g AgCl.

$HgCl_2 . 1(C_4H_8O_2)$ = 359,58 Ber. Hg 55,79 Cl 19,72
Gef. „ 55,87 „ 19,66 Hg : Cl = 1 : 1,991

Weiße Nadeln, die sich beim Erwärmen im Röhrchen bei etwa 160—165° zersetzen; löslich in Wasser, warmem abs. Alkohol und Dioxan, wenig löslich in siedendem Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

20. Quecksilber(II)bromid

Aus einer in der Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung von Quecksilberbromid in Dioxan krystallisieren beim Akkühlen feine farblose Nadeln aus. Diese wurden nach dem Abtrennen auf Ton abgepreßt und i. V. getrocknet.

0,3645 g Subst.: 0,1894 g HgS. — 0,3205 g Subst.: 0,2679 g AgBr.

$HgBr_2 . 1(C_4H_8O_2)$ = 448,50 Ber. Hg 44,73 Br 35,64
Gef. „ 44,80 „ 35,57 Hg : Br = 1 : 1,993

Farblose Nadeln, löslich in der Wärme in Wasser, abs. Alkohol und Dioxan, unlöslich in abs. Äther und Schwefelkohlenstoff.

21. Quecksilber(II)jodid

Quecksilberjodid löst sich in Dioxan zu einer farblosen Lösung. Aus einer in der Siedehitze gesättigten, filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten große und breite farblose Nadeln aus. Nach dem Abtrennen von der Mutterlauge wurden diese auf gebranntem Ton abgepreßt und in einem braunen Exsiccator i. V. getrocknet.

0,3261 g Subst.: 0,1400 g HgS. — 0,3751 g Subst.: 0,3241 g AgJ.

$HgJ_2 . 1(C_4H_8O_2)$ = 542,53 Ber. Hg 36,98 J 46,79
Gef. „ 37,02 „ 46,71 Hg : J = 1 : 1,994

Farblose flache Nadeln, die sich bei etwa 90° zersetzen. An der Luft und im Licht färben sich die Krystalle schnell rot. Kaum löslich in kochendem Wasser, unlöslich in abs. Alkohol, abs. Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Natriumsulfidlösung und heißem Dioxan.

22. Quecksilber(II)cyanid

Quecksilbercyanid löst sich ziemlich leicht in heißem Dioxan. Aus einer bei Siedehitze gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete farblose Krystalle ab. Diese wurden nach dem Abtrennen von der Mutterlauge mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im nicht evakuierten Exsiccator 1 Stunde lang getrocknet.

0,3027 g Subst.: 0,1639 g HgS. — 0,3671 g Subst.: 0,2308 g AgCN. — 0,3889 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (21°) von 0,1613 g.

$Hg(CN)_2 . 2(C_4H_8O_2)$ = 428,75 Ber. Hg 46,79 CN 12,13 $(C_4H_8O_2)$ 41,08
Gef. „ 46,69 „ 12,21 „ 41,47

$Hg : CN : (C_4H_8O_2) = 1 : 2{,}017 : 2{,}023$

Die Verbindung ist sehr unbeständig und verwittert an der Luft schnell. Hierbei wird in kurzer Zeit 1 Mol Dioxan abgegeben, während die Verbindung $Hg(CN)_2 . 1(C_4H_8O_2)$ wesentlich beständiger ist. 0,3889 g Substanz, in dünner Schicht ausgebreitet, verloren an der Luft bei 21° in $8^1/_2$ Stunden 20,57%, entsprechend 1 Mol Dioxan, während zur Abgabe des zweiten Moleküls Dioxan (20,90%) weitere 110 Stunden erforderlich waren. Die Gewichtsabnahme betrug: nach 13 Minuten 0,93%, nach 28 Minuten 1,57%, nach 46 Minuten 2,03%, nach 78 Minuten 3,27%, nach 120 Minuten 4,81%; den weiteren Verlauf zeigt Fig. 1.

23. Quecksilber(II)rhodanid

Quecksilberrhodanid ist viel schwerer löslich in Dioxan als das Cyanid. Beim Abkühlen einer bei Siedehitze gesättigten filtrierten Lösung des Rhodanids in Dioxan auf Raumtemperatur scheiden sich aus der Lösung kleine balkenförmige, farblose Krystalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und etwa 1 Stunde im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1337 g Subst.: 0,0767 g HgS. — 0,1558 g Subst.: 0,1812 g $BaSO_4$.

$Hg(CNS)_2 . 1(C_4H_8O_2)$ = 404,81 Ber. Hg 49,56 CNS 28,69
Gef. „ 49,46 „ 28,93

$Hg : CNS = 1 : 2{,}021$

Farblose Krystalle, die an der Luft langsam verwittern unter Abgabe von Dioxan.

VIII. Kupfer(II)halide und Dioxan

24. Kupfer(II)chlorid

Wasserfreies Kupferchlorid, dargestellt aus dem Hydrat durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom bei 180°[1]), ist in Dioxan nicht löslich. Bei Zugabe von 5 g Dioxan zu einer Lösung von 1,6 g Kupferchlorid in 4,5 g abs. Alkohol von Raumtemperatur schied sich aus der dunkelgrünen Lösung sofort ein feinkrystallines rotbraunes Pulver aus, während die Lösung eine hellgrüne Farbe annahm. Das Produkt wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und 2 Stunden im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1975 g Subst.: 0,0710 g CuO, 0,2556 g AgCl.

$CuCl_2.1(C_4H_8O_2)$ = 222,54 Ber. Cu 28,57 Cl 31,87
Gef. „ 28,72 „ 32,01 Cu:Cl = 1:1,998

Das Dioxanat ist ziemlich unbeständig; im geringen Vakuum verliert es rasch Dioxan und gibt auch im nicht evakuierten Exsiccator allmählich Dioxan ab. Zerfließt an der Luft, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol; unlöslich in Dioxan, selbst in der Hitze.

25. Kupfer(II)bromid

Wasserfreies Kupferbromid, dargestellt[2]) durch Erhitzen des Hydrates im Bromwasserstoffstrom auf 200°, ist unlöslich in Dioxan. Beim Versetzen einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids mit dem gleichen Volumen Dioxan fallen aus der tiefbraunen Lösung bald kleine schwarze Krystalle aus. Diese wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton kurz im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,6380 g Subst.: 0,1644 g CuO, 0,7728 g AgBr.

$CuBr_2.1(C_4H_8O_2)$ = 311,46 Ber. Cu 20,41 Br 51,32
Gef. „ 20,59 „ 51,55 Cu:Br = 1:1,992

---

[1]) P. Sabatier, Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 600 (1895); Chem. Zentralbl. **1895**, II, 151; H. C. Jones u. W. R. Veazey, Ztschr. physik. Chem. **61**, 654 (1908).

[2]) P. Sabatier, Compt. rend. **118**, 980 (1894); Chem. Zentralbl. **1894**, I, 1075.

Schwarze, recht unbeständige Kryställchen, die rasch verwittern unter Abgabe von Dioxan. Zerfließlich an der Luft, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

IX. Zinn(II)halide und Dioxan

26. Zinn(II)chlorid

Bei Zugabe von Dioxan zu einer gesättigten Lösung von entwässertem, frisch destilliertem Zinn(II)chlorid in abs. Alkohol bildet sich sofort ein schön krystalliner Niederschlag. Die Krystallmasse wurde unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet.

0,3144 g Subst.: 0,1708 g SnO_2, 0,3236 g AgCl.

$SnCl_2 . 1(C_4H_8O_2) = 277,67$ Ber. Sn 42,75 Cl 25,54
Gef. „ 42,79 „ 25,46 Sn : Cl = 1 : 1,992

Farblose, recht beständige Kryställchen, die erst nach längerer Zeit Verwitterung zeigen. Zerfließlich an der Luft, sehr leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol.

27. Zinn(II)bromid

Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung von Zinn(II)-bromid, bereitet aus dem Metall und Bromwasserstoffgas, entstehen nach Zugabe von Dioxan schöne farblose Krystalle. Diese wurden behandelt wie bei 26. beschrieben.

0,3484 g Subst.: 0,1435 g SnO_2, 0,3581 g AgBr.

$SnBr_2 . 1(C_4H_8O_2) = 366,59$ Ber. Sn 32,38 Br 43,60
Gef. „ 32,44 „ 43,74 Sn : Br = 1 : 2,003

Das Dioxanat ist unter Abschluß von Feuchtigkeit vollkommen beständig, zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser und abs. Alkohol.

X. Mangan(II)halide und Dioxan

28. Mangan(II)chlorid

Wasserfreies Manganchlorid, erhalten durch Erhitzen von Mangancarbonat im Chlorwasserstoffstrom auf schwache Rotglut[1]), ist unlöslich in Dioxan. Durch Versetzen einer bei

[1]) Bayer, dies. Journ. [2] 5, 443 (1872).

Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids mit dem doppelten Volumen von Dioxan entstehen bald farblose Krystalle. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1578 g Subst.: 0,1108 g $MnSO_4$. — 0,1259 g Subst.: 0,1677 g AgCl.

$MnCl_2 . 1(C_4H_8O_2) = 213{,}90$ Ber. Mn 25,68 Cl 33,15
Gef. „ 25,54 „ 32,95 Mn : Cl = 1 : 1,999

Das Dioxanat ist recht beständig, es zeigt nach 1-tägigem Aufbewahren im Exsiccator noch dieselbe Zusammensetzung. Auch an der Luft zerfließt es erst nach einiger Zeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

29. Mangan(II)bromid

Wasserfreies Manganbromid, dargestellt durch Erhitzen von Carbonat im Bromwasserstoffstrom bei schwacher Rotglut[1]), ist nur spurenweise in Dioxan löslich. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung setzen sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefäßes farblose Krystalle an. Diese wurden nach dem Abtrennen von der Mutterlauge mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Exsiccator getrocknet.

0,3625 g Subst. gaben 0,1624 g Gewichtsverlust und 0,1390 g $MnSO_4$. — 0,1916 g Subst.: 0,1831 g AgBr.

$MnBr_2 . 2(C_4H_8O_2) = 390{,}88$ Ber. Mn 14,05 Br 40,89 $(C_4H_8O_2)$ 45,06
Gef. „ 13,95 „ 40,67 „ 44,80

$Mn : Br : (C_4H_8O_2) = 1 : 2{,}004 : 2{,}003$

Farblose, recht beständige Kryställchen, die bei Abschluß von Feuchtigkeit nach mehreren Tagen noch keine Anzeichen von Verwitterung zeigen; nach 24-stündigem Aufbewahren besitzt die Substanz noch dieselbe Zusammensetzung. An der Luft zerfließen die Krystalle dagegen bereits nach wenigen Minuten. Zur Entfernung des Dioxans wurde die Substanz in einem Porzellantiegel im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, kaum löslich in Dioxan, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 46.

30. Mangan(II)jodid

Wasserfreies Manganjodid, bereitet aus den Elementen unter abs. Äther[1]), ist unlöslich in Dioxan. Nach Zugabe von Dioxan zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids schieden sich kleine farblose Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Exsiccator mehrere Stunden getrocknet.

0,4575 g Subst.: 0,1419 g $MnSO_4$. — 0,3132 g Subst.: 0,3026 g AgJ.

$MnJ_2.2(C_4H_8O_2)$ = 484,91 Ber. Mn 11,33 J 52,35
Gef. „ 11,28 „ 52,23 Mn:J = 1:2,004

Farblose Kryställchen, unter Feuchtigkeitsabschluß recht beständig, äußerst hygroskopisch, zerfließen an der Luft innerhalb weniger Minuten. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Substanz braun. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

XI. Eisen(II)halide und Dioxan

31. Eisen(II)chlorid

Wasserfreies, sublimiertes Eisen(II)chlorid[2]) ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer unter Durchleiten von Kohlendioxyd bereiteten, bei Siedehitze gesättigten und filtrierten alkoholischen Lösung des Chlorids schied sich bei Zugabe von überschüssigem Dioxan sofort ein farbloses krystallines Pulver ab (A).

Aus einer unter denselben Vorsichtsmaßnahmen bei Raumtemperatur bereiteten nicht gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids wurden nach Vermischen mit dem doppelten Volumen Dioxan beim langsamen Einengen unter vermindertem Druck kleine farblose Krystalle gewonnen (B).

In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator 24 Stunden getrocknet.

---

[1]) F. Ducelliez, Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 815 (1913); Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1554.

[2]) Dargestellt nach W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 131 (1924).

A. 0,3109 g Subst.: 0,0825 g Fe_2O_3. — 0,1661 g Subst.: 0,1578 g AgCl.
B. 0,1044 g Subst.: 0,0276 g Fe_2O_3, 0,0994 g AgCl.

$FeCl_2.2(C_4H_8O_2)$ = 302,87 Ber. Fe 18,44 Cl 23,41
Gef. „ 18,56, 18,49 „ 23,50, 23,55
Fe : Cl = 1 : 1,994 (2,006)

Das Dioxanat ist unter Luftabschluß recht beständig, an der Luft zersetzt es sich schnell und zerfließt. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

32. Eisen(II)bromid

Wasserfreies sublimiertes Eisen(II)bromid[1]) ist unlöslich in Dioxan.

Aus einer wie bei 31. bereiteten gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids schied sich bei Zugabe von Dioxan sofort ein gelbbraunes Krystallpulver aus (A).

Aus einer nicht gesättigten, mit dem doppelten Volumen Dioxan versetzten alkoholischen Lösung setzten sich beim Eindunsten unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur an den Gefäßwandungen rotbraune Krystalle an (B).

In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator 24 Stunden getrocknet.

A. 0,5086 g Subst : 0,1029 g Fe_2O_3. — 0,1162 g Subst.: 0,1112 g AgBr.
B. 0,2019 g Subst.: 0,1941 g AgBr.

$FeBr_2.2(C_4H_8O_2)$ = 391,79 Ber. Fe 14,25 Br 40,80
Gef. „ 14,15 „ 40,72, 40,91
Fe : Br = 1 : 2,011

Das Dioxanat ist unter Abschluß von Luft recht beständig, an der Luft zersetzt es sich jedoch rasch unter Zerfließen. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

33. Eisen(II)jodid

Wasserfreies Eisen(II)jodid[2]) ist unlöslich in Dioxan. Eine bei Raumtemperatur unter Durchleiten von Kohlendioxyd hergestellte gesättigte und filtrierte Lösung des Jodids wurde mit

---

[1]) A. Scheufelen, Ann. Chem. **231**, 156 (1885). — W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 131 (1924).

[2]) J. A. Wanklyn u. L. Carius, Ann. Chem. **120**, 70 (1861).

dem gleichen Volumen Dioxan versetzt. Beim Einengen bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck schieden sich blaßgelb gefärbte Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton 3 Stunden im mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator getrocknet.

1,0415 g Subst.: 0,1689 g Fe_2O_3. — 0,2778 g Subst.: 0,2681 g AgJ.

$FeJ_2.2(C_4H_8O_2)$ = 485,82 Ber. Fe 11,49 J 52,25
Gef. „ 11,34 „ 52,17 Fe : J = 1 : 2,024

Das Dioxanat ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich selbst in siedendem Dioxan. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich unter Braunfärbung.

XII. Kobalt(II)halide und Dioxan

34. Kobalt(II)chlorid

Wasserfreies sublimiertes Kobaltchlorid ist unlöslich in Dioxan. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids, der das $1\,^1/_2$-fache Volumen Dioxan zugegeben wurde, schieden sich nach mehrstündigem Stehen wohlausgebildete blaue Krystalle aus. Diese wurden unter Abschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im evakuierten Exsiccator getrocknet. Aus der bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck eingeengten Mutterlauge kann ein weiterer Anteil derselben Krystalle gewonnen werden.

0,1832 g Subst.: 0,1301 g $CoSO_4$. — 0,3563 g Subst.: 0,4671 g AgCl.

$CoCl_2.1(C_4H_8O_2)$ = 217,91 Ber. Co 27,05 Cl 32,54
Gef. „ 27,00 „ 32,43 Co : Cl = 1 : 1,997

Das Dioxanat ist sehr beständig; nach 16-stündigem Erhitzen einer Probe auf 70° unter einem Druck von 20 mm Hg ergab sich ein Gewichtsverlust von nur 1,3 % (ber. für 1 Dioxan = 40,41 %). Löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

35. Kobalt(II)bromid

Wasserfreies sublimiertes Kobaltbromid[1]) ist fast unlöslich in Dioxan.

[1]) Th. W. Richards u. G. P. Baxter, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 365 (1897); **21**, 250 (1899).

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. 0,5 g Kobaltbromid wurden mehrere Stunden mit 20 ccm siedenden Dioxans erhitzt. Dabei nahm die Lösung eine ganz schwach blaue Farbe an; sie enthielt aber nur Spuren gelösten Bromids. Nach dem Abkühlen wurde der Bodenkörper abgetrennt und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,1714 g Subst.: 0,1638 g AgBr.

Gef. Br 40,67

b) Darstellung des Dioxanats aus alkoholischer Lösung. Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Bromids scheiden sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan allmählich blaue Krystalle aus. Diese wurden nach dem Abtrennen mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,1000 g Subst.: 0,0394 g $CoSO_4$. — 0,1891 g Subst.: 0,1794 g AgBr.

$CoBr_2.2(C_4H_8O_2)$ = 394,89 Ber. Co 14,93 Br 40,47

Gef. „ 14,98 „ 40,37 Co : Br = 1 : 1,988

Es hat sich in beiden Fällen ein Dioxanat gleicher Zusammensetzung gebildet.

Das Dioxanat ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig, an der Luft zerfließt es allmählich. Löslich in Wasser und abs. Alkohol, praktisch unlöslich in Dioxan.

36. Kobalt(II)jodid

Wasserfreies Kobaltjodid[1]) löst sich schon bei Raumtemperatur ziemlich leicht in Dioxan zu einer dunkelgrünen Lösung.

a) Kobaltjodid-dioxanat(1 : 4). Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von 0,5 g Kobaltjodid in 3 g Dioxan schieden sich nach einigen Stunden auf dem Boden des Gefäßes grün gefärbte Krystalle ab; nach weiteren etwa 15 Stunden waren auf dieser grünen Krystallschicht kräftige balkenförmige Krystalle von violetter Farbe auskrystallisiert.

Zur Reingewinnung der violetten Krystalle wurde zu einer Lösung von 0,8 g Kobaltjodid in 10 g Dioxan bei Raumtemperatur einer dieser violetten Krystalle hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine größere Krystallschicht gebildet,

[1]) W. Biltz u. E. Birk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 35 (1923).

die nur aus violetten Krystallen bestand. Nach dem Abtrennen und vorsichtigen Auswaschen mit Dioxan wurden die Krystalle auf gebranntem Ton eine halbe Stunde lang im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,3897 g Subst.: 0,0913 g $CoSO_4$. — 0,3679, 0,3596 g Subst.: 0,2618, 0,2558 g AgJ.

$CoJ_2.4(C_4H_8O_2) = 665{,}04$ Ber. Co 8,86 J 38,17
Gef. „ 8,91 „ 38,47, 38,45 Co : J = 1 : 2,004

Violette, balkenförmige Krystalle. Das Dioxanat ist unbeständig; beim Aufbewahren in einem Exsiccator verwittern die violetten Krystalle zu einem hellgrünen krystallinen Pulver, das identisch ist mit dem unter b) beschriebenen Dioxanat der Zusammensetzung $CoJ_2.2(C_4H_8O_2)$.

0,2292 g Subst.: 0,0732 g $CoSO_4$. — 0,2157 g Subst.: 0,2061 g AgJ.

Ber. Co 12,06 J 51,92
Gef. „ 12,14 „ 51,65 Co : J = 1 : 1,976

Die Verbindung ist löslich in Wasser, abs. Alkohol und Dioxan.

b) Kobaltjodid-Dioxanat(1 : 2). Aus einer in der Hitze bereiteten Lösung von 0,4 g Kobaltjodid in 0,9 g Dioxan schieden sich beim Abkühlen sofort wohlausgebildete Krystalle von grüner Farbe aus. Diese wurden nach dem Abtrennen und Auswaschen mit Dioxan auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

0,4126 g Subst.: 0,1322 g $CoSO_4$. — 0,2054 g Subst.: 0,1971 g AgJ.

$CoJ_2.2(C_4H_8O_2) = 488{,}92$ Ber. Co 12,06 J 51,92
Gef. „ 12,18 „ 51,87 Co : J = 1 : 1,978

Grüngefärbte Krystalle, die sich auch nach mehrtägigem Aufbewahren als völlig beständig erweisen.

XIII. Nickelhalide und Dioxan

37. Nickelchlorid

Wasserfreies sublimiertes Nickelchlorid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer in der Siedehitze bereiteten gesättigten Lösung des Chlorids in abs. Methylalkohol schieden sich nach Zugabe des doppelten Volumens Dioxan im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich gelborange gefärbte Krystalle aus. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, mit Dioxan ausgewaschen, rasch zwischen zwei

Platten gebrannten Tons scharf abgepreßt und kurz in einem nicht evakuierten Exsiccator, in dem sich ein offenes Schälchen mit Dioxan befand, belassen.

0,2668 g Subst.: 0,2498 g Ni-dimethylglyoxim. — 0,2882 g Subst.: 0,2693 g AgCl.

$NiCl_2 . 2(C_4H_8O_2) = 305{,}72$ Ber. Ni 19,20 Cl 23,20
Gef. „ 19,02 „ 23,12 Ni : Cl = 1 : 2,012

Krystalle von gelboranger Farbe, sehr unbeständig, verlieren sehr schnell Dioxan und sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Dioxan.

38. Nickelbromid

Wasserfreies sublimiertes Nickelbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Aus einer bei Siedetemperatur gesättigten Lösung des Bromids in abs. Methylalkohol scheidet sich nach Zugabe von Dioxan sofort ein hell-gelbgrünes krystallines Pulver aus; aus einer nicht gesättigten Lösung krystallisieren im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich schön ausgebildete gelbgrüne Krystalle aus. Diese wurden nach dem Abtrennen und Auswaschen mit Dioxan auf gebranntem Ton 24 Stunden im Exsiccator getrocknet.

0,2067 g Subst.: 0,1517 g Ni-dimethylglyoxim. — 0,1055 g Subst.: 0,1006 g AgBr.

$NiBr_2 . 2(C_4H_8O_2) = 394{,}64$ Ber. Ni 14,87 Br 40,50
Gef. „ 14,91 „ 40,58 Ni : Br = 1 : 1,999

Gelblich grüne Krystalle, die recht beständig sind. Löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, unlöslich in Dioxan.

39. Nickeljodid

Wasserfreies Nickeljodid, dargestellt durch Abbau von Hexamminnickeljodid bei 230° und 18 mm Hg[1]), ist unlöslich in Dioxan.

Eine bei Raumtemperatur gesättigte alkoholische Lösung des Jodids wurde mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Dioxan vermischt; beim Eindunsten der Lösung unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur setzten sich an den Wänden des Gefäßes wohlausgebildete Krystalle von rotoranger Farbe an (A). Gibt

[1]) W. Biltz u. B. Fetkenheuer, Ztschr. anorg. Chem. **83**, 163 (1913).

man dagegen zu einer gesättigten alkoholischen Lösung des Jodids soviel Dioxan hinzu, bis eine reichliche Krystallausscheidung eingetreten ist, so erhält man ein krystallines Pulver von gelboranger Farbe (B). Beide Produkte besitzen dieselbe Zusammensetzung. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Vakuum getrocknet.

A. 0,3887 g Subst.: 0,2282 g Ni-dimethylglyoxim. — 0,0661 g Subst.: 0,0632 g AgJ. — B. 0,2856 g Subst.: 0,2741 g AgJ.

$NiJ_2.2(C_4H_8O_2)$ = 488,67 Ber. Ni 12,01 J 51,95
Gef. „ 11,93 „ 51,68, 51,88 (B)
Ni : J = 1 : 2,003

Unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit ist das Dioxanat vollkommen beständig, an der Luft zerfließt es dagegen in wenigen Minuten. Löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Dioxan.

São Paulo-Brasilien, 27. Februar 1937.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Konstitution des Benzoylnaphthols

[Pyrenium, XXVIII[1]]

Von **W. Dilthey** und **O. Dornheim**

(Eingegangen am 24. Mai 1937)

Die Konstitution des bei der Benzoylierung von 2-Naphthol entstehenden Benzoylnaphthols ist insofern längere Zeit unsicher gewesen, als es nicht gelingen wollte, einen direkten Beweis für die Haftstelle des Benzoylrestes in der 1-Stellung des 2-Naphthols zu erbringen. Dies gelang erst H. E. Fierz-David und E. Jaccard[2]), indem sie das Benzoylnaphthol der Aluminiumchloridschmelze unterwarfen und dabei 4-Oxybenzanthron erhielten.

Ein einfacher Konstitutionsbeweis ließ sich in folgender Weise erbringen. Wie kürzlich mitgeteilt wurde, gelang es W. Dilthey, W. Höschen und O. Dornheim[3]) ein Anisoyl-β-naphthol als 1,2-Verbindung dadurch festzulegen, daß sie das Keton zum sekundären Alkohol reduzierten und diesen aus 2-Naphthol-1-aldehyd nach Grignard aufbauten.

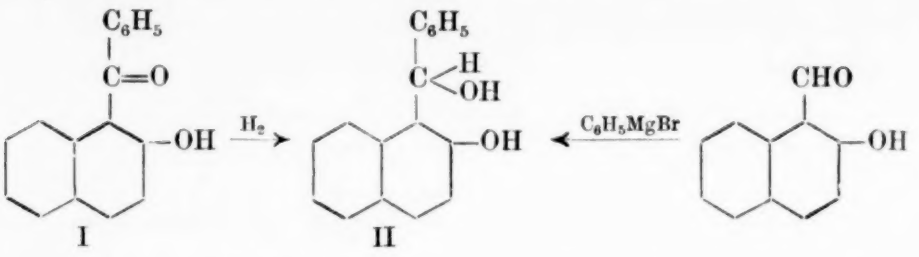
In derselben Weise wurde schon vor mehr als Jahresfrist Benzoyl-β-naphthol (I) zum Hydrol (II) reduziert und dieses dann mit Phenylmagnesiumbromid aus 2-Naphthol-1-aldehyd synthetisiert.

Das Phenyl-1-(2-oxynaphthyl)-carbinol liefert mit konz. Schwefelsäure eine blaustichig rote Salzfarbe, ist aber im all-

[1]) XXVII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **148**, 210 (1937).

[2]) Helv. chim. Acta **11**, 1042 (1928); vgl. auch W. Dilthey, Ferd. Quint u. F. Dahm, dies. Journ. [2] **141**, 65 (1934) und die dort angegebenen Schriften.

[3]) XXVII. Mitteilung a. a. O. In dieser Veröffentlichung sind zwei Druckfehler zu verbessern, vgl. S. 288. Ausgeführt wurde die Reduktion von O. Dornheim.



I II

gemeinen nicht sehr beständig gegenüber Säuren, da es leicht in Benzaldehyd und β-Naphthol zerfällt. Hieraus erklären sich wohl auch die Mißerfolge bei den Reduktionsversuchen des Ketons in saurer Lösung, während die Reduktion in alkalischer Lösung recht glatt gelingt.

Das Hydrol (II) kann mit einer zweiten Molekel β-Naphthol zum bekannten ms-Phenyl-dibenzoxanthan, Schmp. 190°, zusammengefügt werden. Hierdurch wird bewiesen, daß in diesem Dibenzoxanthen der eine Naphthalinkern in gewinkelter Form vorliegt, und es wird nun wohl nicht weiter schwierig sein, diesen Beweis auch für den anderen Naphthalinkern zu führen. Über diese Kondensationen soll später ausführlicher berichtet werden.

Versuchsergebnisse

Phenyl-1-(2-oxy-naphthyl)-carbinol (Formel II)

1. Durch Reduktion von 1-Benzoyl-2-naphthol. Die Reduktion gelingt nicht in saurem, wohl aber in alkalischem Medium.

1 g Keton wird in Natronlauge gelöst und in einer Stöpselflasche mit 45 g Natriumamalgam (7 g Natrium in 300 g Quecksilber) dauernd geschüttelt. Nach einiger Zeit hellt die anfangs orangerote Farbe der Lösung nach Weingelb auf. Das Ende der Reaktion erkennt man an einer schwach auftretenden blauen Fluorescenz. Reaktionsdauer: 12—24 Stunden, je nach Qualität des Amalgams. Dann verdünnt man mit 500 ccm Wasser und fällt ganz vorsichtig mit Essigsäure. Durch Schütteln ballt sich der Niederschlag zu einem grauen, zähen Klumpen zusammen, der an der Luft erstarrt. Zur Reinigung wird mehrmals aus Ligroin (110°) umgelöst.

Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 118—119°.

Außer in Benzin leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in heißem Eisessig mit gelber Farbe. Halochromie in konz. Schwefelsäure: blaustichig rot; in Alkohol oder Eisessig mit $HClO_4$ rotstichig blau, die Farbe schlägt bald, besonders in Eisessig nach Orange mit grüner Fluorescenz um.

128,2 mg Subst.: 382,6 mg CO_2, 68,0 mg H_2O.[1])

$C_{17}H_{14}O_2$ (Mol.-Gew. 250,1) Ber. C 81,57 5,64 Gef. 81,40 H 5,93

Die Reduktion des Ketons gelingt auch mit dem billigeren und bequemen Aluminiumamalgam.

2. Nach Grignard aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd. Die Grignard-Lösung aus 10,9 g Brombenzol und 1,7 g Magnesium (6-facher Überschuß) läßt man auf 2 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd einwirken. Nach 24-stündigem Stehen zersetzt man mit Eis, säuert mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, trocknet die Ätherlösung mit Calciumchlorid, verdampft den Äther und löst den Rückstand aus Ligroin um. Die Substanz (Schmp. 118 bis 119°) ist identisch mit dem Reduktionsprodukt aus 1-Benzoyl-2-naphthol. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Beim Kochen in Eisessig, der etwas Mineralsäure enthält, zersetzt sich die Substanz rasch in Benzaldehyd (Geruch) und 2-Naphthol; bei weiterem Kochen bildet sich dann ms-Phenyl-dibenzo-xanthan (Schmp. 190°). Eine Dehydrierung des sekundären Alkohols zurück zum Keton mit Bleitetraacetat und auch anderen Oxydationsmitteln ließ sich nicht durchführen: entweder wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, oder es trat Zersetzung ein.

[1]) Analyse von cand. chem. K. Hess.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland)

Über die Kondensation von Cyanacetamid und Formaldehyd

I. Mitteilung:

Die Kondensationsprodukte unter verschiedenen Bedingungen

Von **Terje Enkvist**

(Eingegangen am 23. April 1937)

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse einer Untersuchung der Kondensation von Formaldehyd und Cyanacetamid zusammengefaßt werden, wobei auf Einzelheiten des experimentellen Materials, die an anderer Stelle [1]) veröffentlicht werden, verzichtet wird. Die Reaktion zwischen den genannten Substanzen ist meines Wissens bisher noch nicht beschrieben worden, wenn auch viele analoge Knoevenagelsche Kondensationen [2]) bekannt sind.

1. Beim Zusammenbringen äquimolarer Mengen Cyanacetamid und Formaldehyd bei Zimmertemperatur in schwach

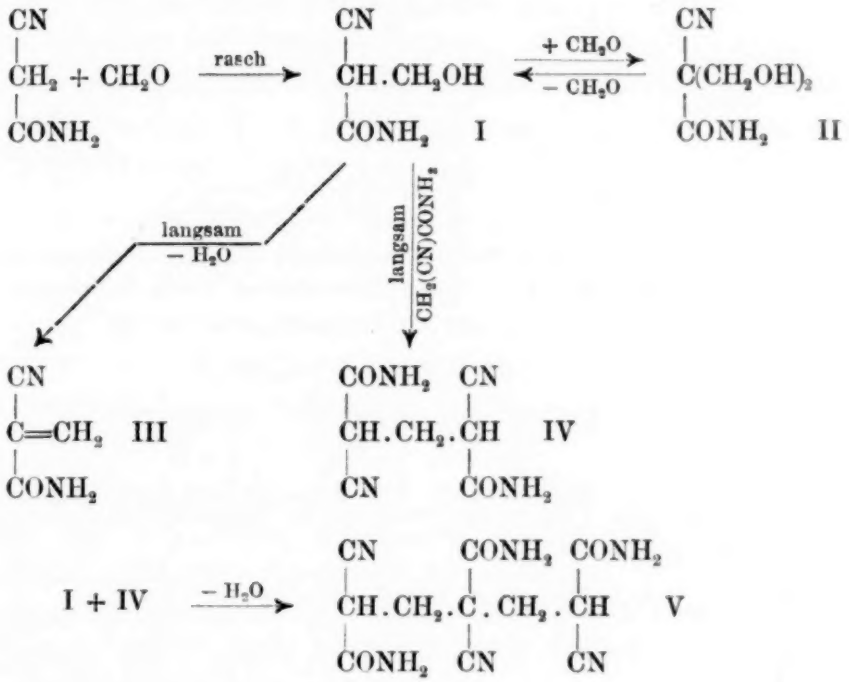
---

[1]) Societas Scient. Fennica, Commentationes Physico-Mathemat., Jahrg. 1937 (in deutscher Sprache); vorläufige Mitteilungen: Finska Kemistsamf. Meddel. **45**, 41 (1936); Nordiska (19 Skandinaviska) naturforskarmötet i Helsingfors **1936**, 350.

[2]) Mannich u. Ganz, Ber. **55**, 3503 (1922); Mannich u. Kather, Ber. **53**, 1368 (1928); Knoevenagel, Ber. **27**, 2345 (1894); Komppa, Öfvers. Finska Vet. Soc. Förhandl. **40**, 212 (1898); Haworth u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **73**, 330 (1898); Bottomley u. Perkin, ebenda **77**, 294 (1900); Welch, ebenda **1930**, 257; **1931**, 653, 673; Schiff, Ann. Chem. **316**, 243 (1901); Östling, Öfvers. Finska Vet. Soc. Förhandl. **57** A, No. 11 (1915); Diels, Gärtner u. Kaack, Ber. **55**, 3439 (1922); Kon u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **115**, 686 (1919); Day u. Thorpe, ebenda **117**, 1469 (1920).

alkalischen, wäßrigen oder verdünnt alkoholischen Lösungen verschwindet der Formaldehyd binnen wenigen Minuten aus der Lösung unter Bildung von in Wasser und in Alkohol löslichen Kondensationsprodukten, wahrscheinlich I und II (Schema 1).

Schema 1



2. Später fällt nach und nach während einigen Tagen ein gelber, feinkörniger, wohl meistens amorpher, nicht einheitlicher Niederschlag aus. Bei Verwendung von Kaliumhydroxyd (etwa 1 g pro Liter der Reaktionslösung) als Katalysator bei der Kondensation beträgt die Menge des Niederschlags etwa 35 % des verwendeten Cyanacetamids. Der Niederschlag verkohlt beim Erhitzen über 300° ohne zu schmelzen, ist in neutralen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich einigermaßen gut in heißem Wasser, besser in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien, auch in Ammoniaklösung. Die Substanz bildet in wäßriger Lösung schon bei Zusatz von nur Silbernitrat eine Silberverbindung (33,8 % Ag) und gibt einen Niederschlag mit Sublimatlösung, aber keine Enolreaktion mit Eisenchlorid, keine Biuretreaktion und keine merkbare Reaktion mit Phosphorpentachlorid. Beim Kochen mit Salzsäure werden nur Spuren von Formaldehyd abgespalten.

3. Der gelbe Niederschlag gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure neben Ammoniumchlorid ein Gemisch von stickstofffreien Carbonsäuren und offenbar nur teilweise hydrolysierten stickstoffhaltigen Verbindungen. Aus einem unter Verwendung von Kaliumhydroxyd als Katalysator dargestellten Präparat vom gelben Niederschlag wurden durch Hydrolyse mit 19%-iger Salzsäure, Veresterung der Carbonsäuren des Hydrolysenproduktes mit Alkohol und Schwefelsäure, Fraktionieren der entstandenen Ester i. V. und Verseifung der Fraktionen, Glutarsäure (Schmp. 94—95°) und α-γ-ε-Pentantricarbonsäure isoliert[1]) (Schmp. 114°, Formel XIV).

Beide Säuren wurden durch Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches mit authentischen Proben identifiziert, keine Schmelzpunktserniedrigung. Elementaranalyse der Pentantricarbonsäure:

4,666 mg Subst.: 8,070 mg CO_2, 2,410 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_6$	Ber.	C 47,04	H 5,93
	Gef.	„ 47,17	„ 5,78

Titrierung der Pentantricarbonsäure in Wasserlösung mit Phenolphthalein als Indicator:

63,7 mg Subst. Verbrauch von 0,100 n/NaOH-Lösung.

$^1/_3 C_8H_{12}O_6$	Ber.	9,36 ccm	Gef. 9,41 ccm

4. Die Bildung und die Hydrolyse des gelben Niederschlags kann in Anbetracht seiner Eigenschaften etwa durch das Schema 1 (erste Stufe), Schema 2 (Verknüpfung der stickstoffhaltigen Gruppen und partielle Hydrolyse beim Stehen) und Schema 3 (vereinfachte Formulierung der Kondensation und der Hydrolyse der Kondensationsprodukte) erklärt werden. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse des gelben Niederschlags könnte er ein Gemisch von den Verbindungen VII und VIII (je 1 Mol) sowie X (2 Mol) darstellen.

Elementaranalysen von 5 Stunden nach Beginn der Kondensation abfiltriertem, in Vakuum getrocknetem gelbem Niederschlag (Mikroanalysen von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, sowie Mag. A. Auterinen Helsingfors):

---

[1]) Vgl. Bottomley u. Perkin, Journ. chem. Soc. London 77, 294 (1900).

Trocknungs-temperatur	Analytiker	Substanz-menge	
20°	Schoeller	5,038 mg:	8,135 mg CO_2, 2,010 mg H_2O: C 44,04 H 4,47
100°	Auterinen	3,748 mg:	6,040 mg CO_2, 1,415 mg H_2O: C 43,95 H 4,22
100°	„	6,375 mg:	1,455 ccm N (20,5°, 773,5 mm): N 27,04
100°	Schoeller	2,634 mg:	0,637 ccm N (27°, 733 mm): N 26,52
20°	„	15,299 mg:	Rückstand 0,240 mg: 1,57%.

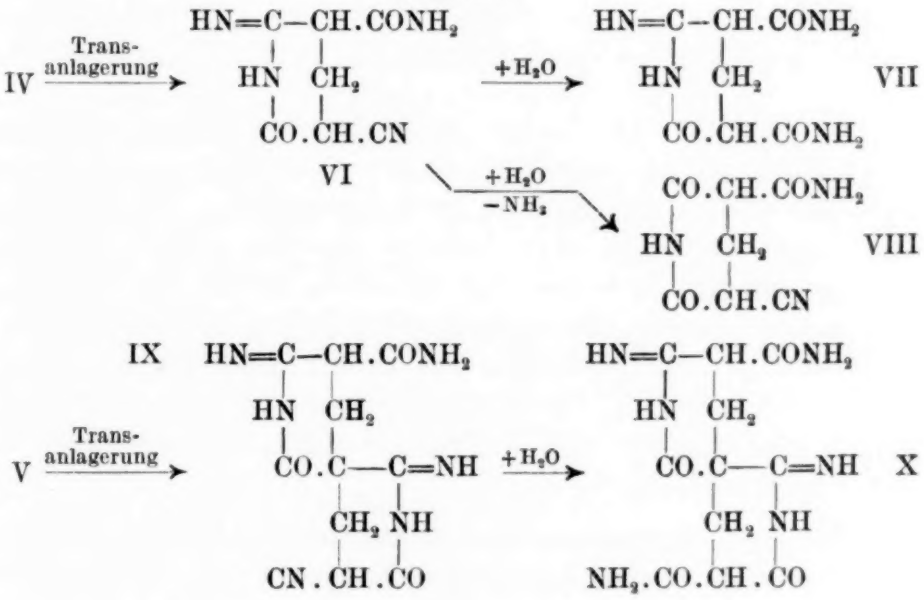
Unter der Voraussetzung, daß die Asche aus Kaliumcarbonat bestand, wurde die prozentische Zusammensetzung der entsprechenden kaliumfreien Substanz aus den Mittelwerten jener Analysen berechnet (H anstatt K, das in der Asche gebundene K mitgerechnet):

Gef. für K-freie Substanz	C 44,77	H 4,43	N 27,16
Ber. für $C_{36}H_{45}N_{19}O_{14}$	„ 44,65	„ 4,69	„ 27,51

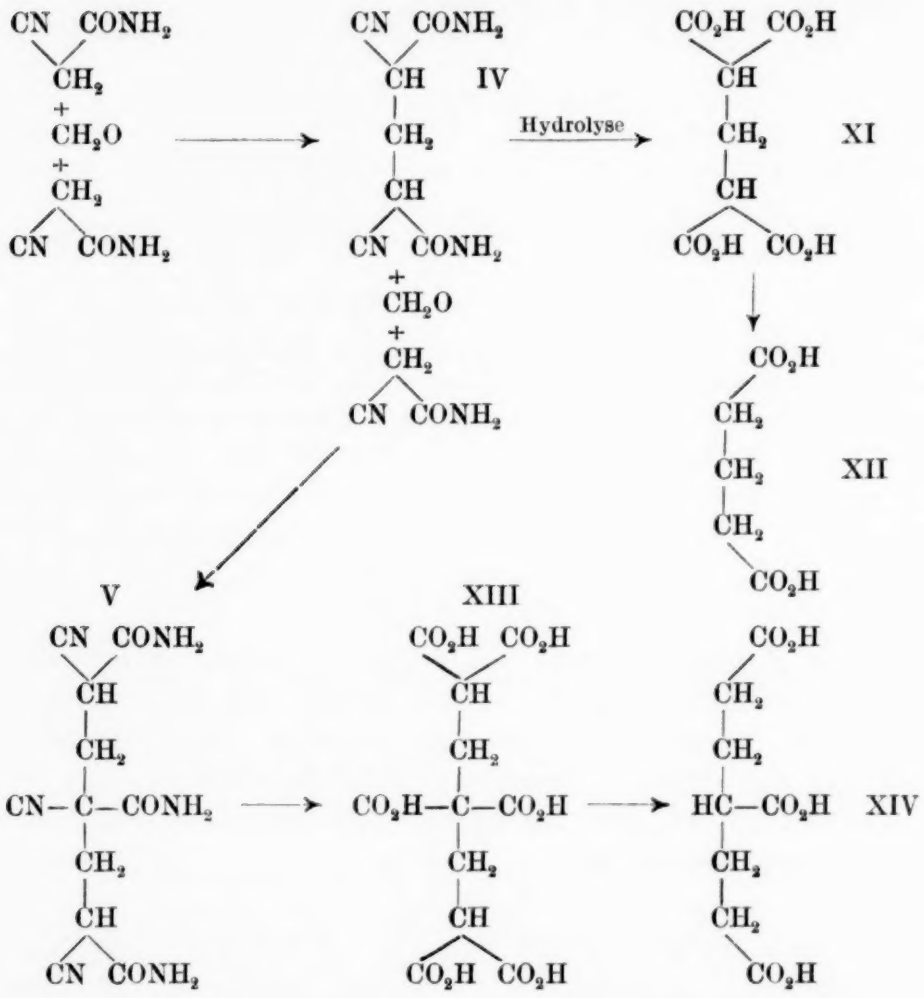
$$C_{36}H_{45}N_{19}O_{14} = \underset{\text{VII}}{C_7H_{10}N_4O_3} + \underset{\text{VIII}}{C_7H_7N_3O_3} + 2\underset{\text{X}}{C_{11}H_{14}N_6O_4}$$

Die Unschmelzbarkeit des gelben Niederschlags ist wohl durch eine Salzbildung der sauren (Imido- und CH)- mit den basischen (C=NH)- Gruppen zu erklären; Ammoniumsalze scheinen im gelben Niederschlag nicht vorzuliegen, denn er entwickelt mit 1%-iger Natronlauge bei Zimmertemperatur nur spurenweise Ammoniak.

Schema 2



Schema 3



5. Beim längeren Stehen in der Reaktionslösung wird der gelbe Niederschlag allmählich in ein orangerotes, nach dem Trocknen hartes und sprödes Harz verwandelt. Die Löslichkeit dieses Harzes ist etwa dieselbe wie des gelben Niederschlags; bei der Hydrolyse mit Salzsäure bilden sich Carbonsäuren mit höherem Molekulargewicht (höher siedende Äthylester) als bei der Hydrolyse des gelben Niederschlags. Das Harz ist vermutlich ein Produkt weiterer Kondensation des gelben Niederschlags mit den alkohollöslichen Verbindungen der Reaktionslösung.

6. Durch Hydrolyse des Filtrats von dem gelben Niederschlag wurden, wenn äquimolare Mengen Cyanacetamid und

Formaldehyd verwendet worden waren, unter anderen Produkten beträchtliche Mengen Glutarsäure vom Schmp. 97° erhalten, die mittels Mischprobe mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde: keine Schmelzpunktsdepression.

Elementaranalyse (Schoeller):

5,332 mg Subst.: 8,895 mg CO_2, 2,900 mg H_2O.

$C_5H_8O_4$ Ber. C 45,43 H 6,11 Gef. C 45,50 H 6,09

Titrierung in wäßriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator:
55,5 mg Subst. Verbrauch von 0,100 n/NaOH-Lösung.

$^1/_2\,C_5H_8O_4$ Ber. 8,41 cm Gef. 8,46 cm

7. Formaldehyd wird bei der Kondensation nur unwesentlich an Stickstoff[1]) gebunden.

8. Art und Menge der Kondensationsprodukte sind in hohem Grade von den Reaktionsbedingungen abhängig. Überschuß an Cyanacetamid verschlechtert die Ausbeute an gelbem Niederschlag. Bei Überschuß von Formaldehyd, z. B. mit Cyanacetamid und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1:2 und bei Verwendung von Kaliumhydroxyd als Katalysator, entstehen fast ausschließlich in Wasser und in Alkohol lösliche Produkte. Diese geben durch Hydrolyse mit Salzsäure, Veresterung der entstandenen Carbonsäuren, Fraktionieren der Ester und 6-monatigem Stehenlassen der Fraktionen u. a. ein Material, das höchstwahrscheinlich Paramethylenmalonsäure-diäthylester[2]) in etwas unreiner Form darstellt, also eine vom Methylen-cyanacetamid (III) stammende Verbindung. Die bei der Kondensation primär entstehende Methylolverbindung I (Schema 1) findet bei Überschuß von Formaldehyd offenbar kein unverändertes Cyanacetamid in der Lösung mehr vor und kann darum nicht IV und V bilden, sondern ist auf den Übergang in III und dessen Derivate angewiesen.

9. Piperidin als Katalysator bei der Kondensation verbessert die Ausbeute an gelbem Niederschlag fast auf den theoretischen Wert und verhindert den Übergang des fein-

[1]) Vgl. Einhorn, Ann. Chem. **343**, 207 (1905).

[2]) Bottomley u. Perkin, Journ. chem. Soc., London **77**, 306 (1900).

körnigen gelben Niederschlags in das rote Harz. Überschuß von Formaldehyd verhindert in Gegenwart von Piperidin viel weniger die Bildung von Niederschlag, als wenn Kaliumhydroxyd als Katalysator verwendet wird. Die Hydrolyse von mit Piperidin erhaltenen gelben Niederschlägen gibt fast gar keine Glutarsäure sondern mehr Carbonsäuren mit höherem Molekulargewicht, die bei der Veresterung hochsiedende Ester ergeben. Dieses Verhalten ist wohl so zu erklären, daß die Kondensation mittels Piperidin zu längeren Kohlenstoffketten als mittels Kaliumhydroxyd führt. Piperidin ist also ein besonders kräftig und eigenartig wirkender Katalysator bei der Kondensation.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany